This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

E LIBRIS ✝ ALANI F. WALDEN

6000446130

1939 e. 207

MÉTHODE

DE CHIMIE.

L'Éditeur de cet ouvrage se réserve le droit de le traduire ou de le faire traduire en toutes les langues. Il poursuivra, en vertu des Lois, Décrets et Traités internationaux, toutes contrefaçons, soit du texte, soit des gravures, ou toutes traductions faites au mépris de ses droits.

Le dépôt légal de cet ouvrage a été fait à Paris dans le cours du mois de juin 1854, et toutes les formalités prescrites par les Traités sont remplies dans les divers États avec lesquels la France a conclu des conventions littéraires.

Tout exemplaire du présent Ouvrage qui ne porterait pas, comme ci-dessous, la griffe du Libraire-Éditeur, sera réputé contrefait. Les mesures nécessaires seront prises pour atteindre, conformément à la loi, les fabricants et les débitants de ces Exemplaires.

Mallet-Bachelier

PARIS.—IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
rue du Jardinet, 12.

MÉTHODE

DE CHIMIE,

PAR AUGUSTE LAURENT,

MEMBRE CORRESPONDANT DE L'INSTITUT (ACADÉMIE DES SCIENCES, SECTION DE CHIMIE), INGÉNIEUR DES MINES, ANCIEN PROFESSEUR DE CHIMIE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX, ESSAYEUR A LA MONNAIE.

PARIS,

MALLET-BACHELIER, GENDRE ET SUCCESSEUR DE BACHELIER,

Imprimeur-Libraire

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE IMPÉRIALE POLYTECHNIQUE,

QUAI DES AUGUSTINS, 55.

1854

(L'Éditeur se réserve le droit de traduction.)

BODLEIAN LIBRARY
27
MAR
1955
RADCLIFFE

AVIS AU LECTEUR.

Cet ouvrage, rempli d'idées nouvelles, qui, maintes fois, ont été fécondes pour l'auteur lui-même, vous offre les convictions intimes d'un homme qui a enrichi la science de découvertes nombreuses et inattendues C'est le résumé des pensées de toute sa vie ; et il attachait tant d'intérêt à laisser après lui cet héritage, qu'il a travaillé à le finir, jusque dans les bras de la mort. Ces motifs disent assez qu'il mérite d'être reçu avec une attention sérieuse, exempte de préoccupations anticipées. Mais, pour le lire avec utilité, pour l'apprécier avec justice, il faut se bien mettre devant les yeux le but que Laurent s'était proposé en le composant.

Il voulait, il espérait, mettre aux mains des chimistes un ensemble d'analogies symboliques tirées de l'expérience, qui les guidât avec les plus fortes probabilités, sinon avec certitude, dans les interprétations auxquelles ils sont continuellement obligés de recourir. Les opérations de l'analyse chimique appliquées à un produit, soit naturel, soit artificiel, font seulement connaître l'essence, et les proportions de poids relatives, des substances simples, ou réputées telles, qui le composent. Elles n'apprennent point si les molécules matérielles de ces principes constituants, y entrent dans un état de combinaison général, le même pour toutes; ou si elles y sont réparties en groupes distincts, combinés entre eux sans décomposition individuelle, et coexistants avec leurs qualités

propres, dans le produit total. L'alternative est pourtant d'une importance extrême à décider, et à fixer dans ses particularités spéciales. Car on doit bien s'attendre que les réactions d'un système matériel seront différentes, selon qu'il aura une constitution moléculaire, homogène ou hétérogène; et, dans ce dernier cas, selon la nature des groupes qui s'y trouveront associés. Aussi a-t-on beaucoup d'exemples de corps qui, formés des mêmes éléments simples, en mêmes proportions de poids, ont des propriétés physiques, et des affections chimiques très-diverses. Mais, sur ce point le plus élevé de la chimie rationnelle, l'analyse chimique ne peut nous donner aucune indication immédiate, puisque ses résultats ne définissent chaque composé que par les éléments simples qu'elle en retire, soit isolés, soit combinés en groupes dont elle ne saurait affirmer la préexistence. Ce qui a fait dire avec justesse, qu'elle ne juge des corps, qu'après qu'ils n'existent plus.

L'état préexistant ne peut donc être conclu que par induction, en se fondant sur des analogies de propriétés et de réactions; ou sur des idées spéculatives, qui, en donnant une conception simple de chaque produit considéré, le rapprochent, par des indices vraisemblables, de ceux avec lesquels il paraît avoir le plus de rapports, dans sa constitution moléculaire.

Or, cette liberté d'interprétation que chaque chimiste emploie pour son usage, dans chaque série particulière de ses recherches, jette aujourd'hui dans la science une confusion déjà très-grande, qui ne fera que s'accroître; surtout à mesure que l'on avancera davantage dans l'étude des produits organiques, où les com-

binaisons d'un petit nombre de principes simples, toujours les mêmes, se présentent avec une variété d'association presque infinie. Laurent a eu pour but de régler l'exercice de cette liberté, en l'assujettissant à des lois uniformes et générales. Dans la multitude infinie des formes symboliques, par lesquelles on peut représenter théoriquement les corps dont l'analyse chimique a fait connaître la composition, il s'est proposé de chercher, d'assigner celles qui, dans l'état actuel de la science, méritent d'être préférées, comme offrant le plus d'avantages généraux pour le classement et l'étude pratique des corps composés; en rapprochant les analogues, et séparant les dissemblables, par des traits assez nombreux, comme assez marqués, pour que le seul aspect de leur formule symbolique fasse prévoir le plus grand nombre possible des réactions qu'ils doivent exercer, et des produits qu'on en peut déduire. En un mot, il a entrepris de faire, pour l'ensemble des recherches chimiques actuelles, d'après une méthode de classification générale et uniforme, ce que chaque chimiste fait aujourd'hui pour les siennes propres, avec une diversité arbitraire de vues, et d'énoncés. A-t-il complétement réussi dans cette grande tâche, pour laquelle la chimie n'offre peut-être pas encore une somme de matériaux assez nombreux, assez assurés? On n'oserait l'affirmer sans doute; et il y aurait de l'injustice à l'exiger. Mais ce qu'il faut se proposer en lisant son ouvrage, c'est de voir si, dans le plus grand nombre des exemples sur lesquels il s'est appuyé, ses vues sont conformes à l'expérience; de sorte que chacun ait des chances fondées, de les trouver fécondes pour soi-même, comme elles l'ont été pour lui, et souvent pour d'autres. Si

elles ont cet effet, même dans ces limites, on ne devra qu'y applaudir, en travaillant à les perfectionner. Les repousser, ou les rejeter au premier aperçu, parce qu'elles sont étranges, ou énoncées, parfois, avec une hardiesse d'expression trop absolue, ce serait une politique peu profitable à la science. S'il a secoué quelquefois un peu trop rudement ce grand édifice, formé de parties progressivement ajoutées les unes aux autres, c'est, qu'en voyant l'incohérence des matériaux accumulés qui le composent, il a pensé qu'il serait plus profitable de travailler à le reconstruire, que de s'obstiner à le conserver tel qu'il est. Il a voulu seulement aider à cette œuvre, en signalant des rapports de formes et de symboles, qui, à défaut de notions intimes, offrissent généralement des motifs fondés, de rapprochement, ou de disjonction.

La chimie pourrait, dans beaucoup de cas, sortir de cet empirisme, où elle est jusqu'à présent restée. Le pouvoir rotatoire que possèdent les molécules qui constituent un grand nombre de corps, jusqu'ici exclusivement organiques, fournit un caractère certain pour confirmer ou infirmer les spéculations abstraites que l'on peut former sur la constitution des composés dont elles font partie, soit qu'elles y existent naturellement, soit que l'art les y introduise. L'application de ce caractère, ainsi dirigée, offre un moyen direct, et assuré, pour résoudre une multitude de questions controversées de chimie rationnelle, du genre de celles que Laurent a traitées. Mais l'usage n'en est encore que peu répandu, quoiqu'il ait été toujours fructueux pour ceux qui l'ont fait servir à leurs travaux.

12 juin 1854. J.-B. BIOT.

INTRODUCTION

ÉCRITE PAR L'AUTEUR.

Quand on considère le grand nombre de substances organiques qui ont été découvertes depuis une dizaine d'années, et la rapidité croissante avec laquelle les chimistes en découvrent chaque jour de nouvelles ; lorsqu'on voit que, avec un simple carbure d'hydrogène et le chlore, on a pu faire une centaine de composés, et que, avec ceux-ci, on peut en faire un grand nombre d'autres; enfin, lorsqu'on songe à l'absence de tout système, de toute nomenclature, pour classer et dénommer cette multitude de corps, on se demande, avec inquiétude, s'il sera possible, dans quelques années, de se diriger dans le labyrinthe de la chimie organique.

La confusion qui règne dans les idées est encore plus grande que celle qui existe dans les faits; car les principes sur lesquels la plupart des chimistes s'appuient, pour expliquer et coordonner les faits, sont tellement vagues, tellement incertains, que non-seulement deux chimistes expliquent le même phénomène de deux manières différentes, mais qu'une même personne abandonne l'explication qu'elle donnait hier, pour en proposer une nouvelle aujourd'hui, qu'elle abandonnera demain pour une troisième.

Cette incertitude dans les principes rejaillit sur les faits, dont elle augmente singulièrement la confusion.

En effet, pour nous donner une idée de la composition d'un corps réel, on est dans l'habitude d'imaginer deux ou trois corps hypothétiques, auxquels on assigne de nouveaux noms et une composition particulière, de sorte que l'étude de la chimie a non-seulement pour objet les propriétés, la composition et les noms de milliers de corps réels, mais encore les propriétés, la composition et les noms d'un plus grand nombre d'êtres purement fictifs.

C'est l'introduction dans la science, de cette foule d'êtres hypothétiques, qui m'a fait dire, il y a quelque temps, que la chimie d'aujourd'hui est devenue la science des corps qui n'existent pas.

Le temps d'essayer une nouvelle méthode est-il venu, et cette entreprise n'est-elle pas téméraire dans l'état actuel de la science?

Je me suis adressé ces questions, avant de soumettre mon système, c'est-à-dire ma notation, ma classification et ma nomenclature, au jugement des chimistes; et, quoique j'aie compris toute la difficulté de l'entreprise, le genre de travaux auquel je me suis livré m'a fait entrevoir la possibilité de ranger les composés organiques suivant un ordre tout à la fois rationnel et mnémonique. Mais chaque fois que je voulais mettre mon plan en exécution, je rencontrais des difficultés qu'il fallait d'abord résoudre. J'essayais alors de le faire, en entreprenant quelques travaux dans mon laboratoire. Pendant ce temps, le nombre des découvertes s'accroissait rapidement, de nouvelles difficultés survenaient, et il fallait constamment modifier les détails du plan que je m'étais proposé de suivre. J'ai publié de temps en temps quelques aperçus

de celui-ci ; mais les développements successifs que je lui ai donnés ont fini par jeter une telle confusion dans mes Mémoires, que plusieurs de mes amis m'ont engagé à faire cesser cet état de chose, en me disant qu'en voulant trop perfectionner mon travail, je rencontrerais sans cesse de nouvelles difficultés qui en ajourneraient indéfiniment la publication ; enfin, qu'il ne s'agissait pas de donner un ouvrage parfait, mais simplement une méthode utile que je pourrais toujours perfectionner plus tard.

Privé depuis plusieurs années d'un laboratoire qui me permît de poursuivre mes recherches, je me suis décidé à mettre mon temps à profit, pour réunir et coordonner les matériaux de mon ouvrage. En y mettant la dernière main, je reconnais, plus que jamais, l'imperfection du travail que j'ai entrepris ; et si, néanmoins, j'ose le publier, c'est en pensant que cette imperfection tient en partie à l'état actuel de la chimie organique, dont la plupart des corps qu'elle embrasse sont trop peu connus.

Avant d'entrer en matière, je crois devoir indiquer brièvement le plan que j'ai suivi dans cet ouvrage.

Pour établir un système chimique on marche entre deux écueils, les faits et leurs causes. En s'appuyant seulement sur les premiers, on est conduit à représenter la composition de l'alun ammoniacal par $S^4 O^{40} N^2 H^{56} Al^6$, à accepter les noms de rubis, d'émeraude, de chrichtonite, d'aldéhyde, de mercaptan, de chloral, etc., et à distribuer les substances qu'ils désignent dans la classe des pierres précieuses, des schorls, des spaths, des baumes, des essences, des résines, des matières colorantes, etc.

En partant de l'idée de causalité, ou des atomes et de leur arrangement, il faut déterminer, dans tel corps, quels sont les atomes qui sont combinés simplement, ceux qui sont combinés intimement, s'ils sont copulés ou conjugués. On est alors conduit à représenter la composition de l'épidote par cette formule

$$2\,[3\,(SiO^2 + 2\,RO) + 2\,(3\,SiO^2 + 2\,R^2O^3)] + 3[2\,(SiO^2 + 2\,RO) + (3\,SiO^2 + 2\,R^2O^3)];$$

à créer les noms de *nitrite d'oxyde d'ico-déca-tesseryle*, de *sous-hypochlorite d'oxyde susporrindéneux*; à la place de l'alun, on met l'*atolan-telmin-ozafinweso*; le mercaptan devient du *lifavinat*, et le chloranilam de l'acide *ama-chloré-phénusique*. Enfin, on est amené à créer jusqu'à douze formules différentes, et douze êtres imaginaires, pour représenter la composition d'un des corps les plus simples, de l'acide acétique.

Mais, entre les faits et leurs causes, nous avons des généralités et des lois. Ne serait-il pas possible, en s'appuyant sur elles, d'établir une méthode, c'est-à-dire un système de formules, une classification et une nomenclature qui auraient les avantages des systèmes basés sur les faits ou sur les hypothèses, mais qui n'en auraient pas les inconvénients?

C'est ce que j'ai cherché à faire dans cet ouvrage, en essayant de le rendre, autant que possible, indépendant de toute hypothèse. Celles qu'on y rencontrera sont isolées, et l'on peut les laisser entièrement de côté sans que la marche de l'ouvrage en souffre.

La méthode que je propose ne peut être l'œuvre d'une seule personne; c'est un terrain neutre sur lequel je convie les chimistes à se rendre, afin qu'ils

puissent s'entendre au milieu des divers systèmes qui existent, et de ceux qui vont éclore d'ici à peu de temps.

Je ne rejette pas, pour cela, la recherche des causes, quoique celles-ci ne soient peut-être qu'un mirage perpétuel destiné à nous pousser sans cesse à l'exploration de contrées nouvelles.

Quand on veut faire accepter un nouveau système, il faut d'abord faire voir les vices et les erreurs de celui qui est en usage. Je commence donc par la critique des équivalents et des poids atomiques qui sont généralement reçus ; non pas, assurément, que j'aie quelque observation à faire contre leur institution et leur usage, mais sur la convenance des nombres par lesquels on les exprime généralement. Je discute la manière dont on représente l'arrangement des atomes et la composition des corps. Enfin, je passe en revue les classifications et la nomenclature qui sont ordinairement employées.

Après avoir examiné les raisons qui ont engagé les chimistes à choisir les équivalents dont ils se servent, je puise dans ces raisons mêmes un motif pour en rechercher d'autres, et je m'arrête à ceux de M. Gerhardt, qui permettent de simplifier la notation et de mieux généraliser les faits.

En m'appuyant ensuite sur une loi particulière qui préside au nombre des équivalents qui entrent dans les corps composés, et à laquelle j'ai donné le nom de loi des nombres pairs, j'en tire diverses conséquences sur les volumes gazeux, les acides polybasiques, les acides anhydres, les radicaux, les bases bi-acides, les combinaisons des oxydes R^2O^3, la

TABLE DES MATIÈRES.

Avis au lecteur, par M. J.-B. Biot..... v

Introduction écrite par l'auteur..... ix

PREMIÈRE PARTIE.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.

Pages.

PREMIÈRE SECTION.— Nombres proportionnels. — Équivalents. — Poids atomiques..... 1

Nombres proportionnels..... *Ib.*

Équivalents..... 9

Poids atomiques..... 16

DEUXIÈME SECTION. — Dualisme et arrangement des atomes. — Classification. — Nomenclature..... 21

Dualisme et arrangement des atomes..... *Ib.*

Classification..... 43

Nomenclature..... 46

APPENDICE. — Des acides, des oxydes et des sels..... 48

DEUXIÈME PARTIE.

NOMBRES PAIRS ET DIVISIBILITÉ DES ATOMES.

PREMIÈRE SECTION. — Nombres pairs..... 57

Sur les nombres pairs d'atomes..... *Ib.*

Remarques. — Sur les volumes..... 62

Sur le volume des éthers..... *Ib.*

Sur les sels acides..... *Ib.*

Pages.

Sur les sels doubles..... 63
Sur les hybrides..... *Ib.*
Sur le nombre des éthers..... *Ib.*
Sur les acides alcoolidés..... 64
Sur le nombre des amides..... *Ib.*
Sur les acides amidés..... *Ib.*
Sur les éthers doubles..... 65
Sur les amides doubles..... *Ib.*
Sur les éthéramides..... *Ib.*
Sur les acides copulés..... *Ib.*
Sur les anhydrides..... *Ib.*
Sur les anhydrosels..... 66
Sur les parasels..... *Ib.*
Sur le nombre des atomes d'eau dans les sels..... 67
Sur la solubilité des sels..... *Ib.*
Sur la volatilité..... 68
Sur l'eau, l'acide carbonique et le chlore..... 69
Sur les corps de la troisième série..... 70
Sur les corps de la quatrième série..... *Ib.*
Sur les corps hypothétiques..... 71
Conclusions..... 72
Arrangement des dyades..... 86
Anomalies des radicaux et des acides anhydres..... 88
Anomalie des formules fractionnaires..... 101
Anomalies du bioxyde d'azote et de l'acide hypo-azotique..... 103
Anomalies diverses..... 107
Anomalies de certains alcalis organiques et des alcalis biacides..... 110
Flavine..... *Ib.*
Nicotine..... 111
Chloronicine..... 112
Quinine et cinchonine..... 113
Naphtalidam et semi-benzidam..... 114
Benzidine..... 115
Cyaniline..... 116
Anomalies des sels des oxydes (R^2O^3)..... 119

Pages.

DEUXIÈME SECTION. — Divisibilité des atomes..... 123

Formules des sels neutres, acides, basiques, anhydres et hydratés..... *Ib.*
Sur les sels doubles..... 133
Sur les sels basiques et hydratés..... 138
Sur les sels hydratés des sesquioxydes..... 147
Sur les parasels et sur les silicates..... 150

TROISIÈME SECTION. — Sur les rapports qui existent entre la forme de certains corps et leur composition... 156

Corps icono-idéomorphes..... 165
Corps isoméromorphes..... *Ib.*
Corps isomorphes..... 166
Corps isodimorphes..... 172
Corps isotrimorphes..... *Ib.*
Corps paramorphes..... *Ib.*
Corps hémimorphes..... 173
Isomorphisme des oxydes R^2O avec les oxydes R^4O et R^4O^3..... 177
Grenats et idocrases $SiO^2\,(R, r)^2$..... 183

QUATRIÈME SECTION. — Basyles ou basylides..... 189
Sur les basyles ou basylides..... *Ib.*

TROISIÈME PARTIE.

MÉTAMORPHOSES.

PREMIÈRE SECTION. — Réactions symétriques. — Classification des réactions. — Substitutions..... 202

Réactions symétriques..... *Ib.*
Classification des réactions..... 209
Action du chlore sur les substances organiques..... 212
Action de l'acide nitrique..... 214
Action des acides..... 215

Pages.

Action des chlorides, bromides, etc..... 216
Substitutions..... 217
Du rôle des corps simples dans les substances organiques. *Ib.*
Substitutions carbonées..... 218
Substitutions métalliques et hydrogénées..... 219
Des substitutions oxygénées..... 220
Des substitutions chlorées..... 224
Action du chlore sur les carbures d'hydrogène..... *Ib.*
Action du chlore sur les hyperhydrides..... 228
Action du chlore sur les aldéhydes..... 231
Action du chlore sur les acides homologues de l'acide formique et sur les acides analogues à l'acide benzoïque. *Ib.*
Action du chlore sur les autres acides..... 233
Action du chlore sur les alcaloïdes..... *Ib.*
Action du chlore sur les alcools..... 234
Action du chlore sur les éthers..... 235
Action du chlore sur divers composés..... 236
Théorie des substitutions chlorées..... *Ib.*
Des substitutions azotées..... 250
Action des corps composés sur les substances organiques..... 251
Des substitutions nitrées et nitrosées..... *Ib.*
Des substitutions nitrosées..... 254
Des substitutions inverses..... 255

DEUXIÈME SECTION. — Action des acides sur les substances organiques. — Loi des corps copulés. — Action de l'ammoniaque..... 256

Action des acides sur les substances organiques..... *Ib.*
Loi des corps copulés..... 258
Action de l'ammoniaque sur les oxydes, les acides, les sels, les chlorides, et sur les substances organiques... 262
Ammoniaque et ses dérivés..... *Ib.*
Genre ammoniaque ou ammine = H^3N..... 265
Genre diammine = H^4N^2..... *Ib.*
Sels de l'ammonium et dérivés..... 268

Pages.

Amides, diamides, acides amidés, etc..... 271
Action de l'ammoniaque sur les substances organiques neutres..... 276
Action de l'ammoniaque sur les chlorides, cyanides, etc. 278

TROISIÈME SECTION. — Rapports qui existent entre les équations et les propriétés des diamérides..... 282

Diamérides des acides monobasiques..... 294
Diamérides des acides tribasiques..... 309
Diamérides des acides quadribasiques..... 314
Combinaisons hors du casier..... 316
Casier supplémentaire comprenant les produits de l'action des acides les uns sur les autres..... 317
Résumé..... 319

QUATRIÈME PARTIE.

THÉORIE ATOMIQUE.

PREMIÈRE SECTION. — Arrangement des atomes. — Des radicaux composés et des types. — Théorie des résidus. 321

Arrangement des atomes..... *Ib.*
Des radicaux composés et des types..... 332
Théorie des résidus..... 355
Des types chimiques..... 357

DEUXIÈME SECTION. — Construction de la série. — Classification des séries..... 363

Construction de la série..... *Ib.*
Classification des séries..... 368
Remarques..... 380

CINQUIÈME PARTIE.

CLASSIFICATION GÉNÉRALE.

Pages.

PREMIÈRE SECTION. — Principes fondamentaux. — Théorie des noyaux dérivés (*Carénides*). — Théorie des diamérides. — Formules synoptiques..... 387

Principes fondamentaux..... *Ib.*
Idée de la série..... 394
Théorie des noyaux dérivés (*Carénides*)..... 398
Théorie des diamérides..... 406
De l'existence des radicaux..... *Ib.*
Formules synoptiques..... 418

DEUXIÈME SECTION. — Nomenclature. — Définitions et observations..... 431

Nomenclature..... *Ib.*
Nomenclature de la série..... 432
Remarques..... 434
Définitions et observations..... 440

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

MÉTHODE
DE CHIMIE.

PREMIÈRE PARTIE.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.

PREMIÈRE SECTION.

NOMBRES PROPORTIONNELS. — ÉQUIVALENTS. — POIDS ATOMIQUES.

NOMBRES PROPORTIONNELS.

Les chimistes ont successivement employé les atomes et les nombres proportionnels ou les éq ivalents pour représenter la composition des corps.

Mais en voyant à combien d'incertitudes et de variations est soumise la notation atomistique, la plupart des chimistes l'ont abandonnée pour adopter la notation par équivalents; en effet, celle-ci représente simplement les résultats de l'expérience, et ne paraît pas être sujette, comme la première, à des changements qui dépendent des opinions individuelles et des progrès de la science.

Ce sujet est trop important pour que nous ne nous y arrêtions pas un instant. Nous allons donc l'examiner, en établissant toutefois une différence entre les *nombres proportionnels* et les *équivalents*, différence qui n'existe pas dans la notation.

L'expérience nous fait voir que les combinaisons de l'oxygène avec les corps simples ont lieu dans les rapports suivants :

100 parties d'oxygène se combinent avec

12,50	et avec 6,25	»	»	parties d'hydrogène;
442,00	221,00	88,5	»	parties de chlore;
200,00	100,00	66,6	»	parties de soufre;
175,00	87,5	58,3	43,7	parties d'azote;
75,00	37,5	»	»	parties de carbone;
350,00	233,3	»	»	parties de fer;
2600,00	1300,0	866,0	650,0	parties de plomb.

L'expérience démontre, en outre, que 6,25 parties d'*hydrogène* peuvent se combiner avec 221 parties de chlore, avec 100 et 200 parties de soufre, avec 75 et 37,5 parties de carbone; que 221 parties de *chlore* peuvent se combiner avec 100, 200 et 66,6 parties de soufre, avec 75 et 37,5 parties de carbone, avec 350 et 233 parties de fer, etc., c'est-à-dire que toutes les fois que deux corps simples se combinent, c'est toujours en 1, 2, 3, 4 à 5 proportions différentes, et que ces proportions sont représentées précisément par les nombres qui sont inscrits dans le tableau des combinaisons de l'oxygène, ou par des multiples ou sous-multiples simples de ces nombres.

Prenons *arbitrairement*, pour chaque corps simple, *un des nombres* qui indiquent les proportions suivant lesquelles il se combine avec 100 parties d'oxygène, nommons ce nombre le *nombre proportionnel* de ce corps, et représentons-le par l'initiale du nom de ce même corps; choisissons, par exemple, les plus grands nombres, c'est-à-dire ceux qui sont inscrits dans la première colonne. Alors nous représenterons la combinaison formée de 100 parties d'oxygène et de 12,5 d'hydrogène par la formule

OH,

et, par conséquent, celle qui renferme 100 parties d'oxy-

gène et 6,25 parties d'hydrogène par $OH^{\frac{1}{2}}$ ou par O^2H. Nous représenterons de même la combinaison qui renferme 442 parties de chlore et 200 parties de soufre par ClS, et celle qui renferme 442 parties de chlore et 66,6 parties de soufre par $ClS^{\frac{1}{3}}$ ou par Cl^3S; ainsi de suite.

Cette notation ou cette écriture est à la fois intelligible et non sujette à variation ou à interprétation, puisqu'elle repose sur une convention adoptée par tous les chimistes.

Pour qu'une langue soit parfaite, il ne suffit pas que chaque substance, chaque idée, chaque modification de forme, de temps, de lieu, etc., soit représentée par un mot ou par un symbole invariable, il faut encore, soit pour le soulagement de la mémoire, soit pour faciliter les opérations de l'intelligence, que des mots analogues désignent des substances, des idées, des modifications, etc., analogues. C'est ainsi que les mots de notre langue nous représentent, par des terminaisons ou par des augments semblables, des modifications semblables, comme lorsque nous disons : Je vois, j'aperçois, je reçois; nous voyons, nous apercevons, nous recevons. C'est ainsi que les chimistes disent sulfate, nitrate, chlorate, chlorure, bromure, iodure, etc.

Or, si nous choisissons arbitrairement, ainsi que nous l'avons supposé, pour nombre proportionnel, un des nombres du tableau des combinaisons de l'oxygène, ce choix peut être tel, que le sulfate, le séléniate et le tellurate de potasse soient représentés par ces formules :

$$SO^4K, \quad SeO^6K^2, \quad Te^2O^{12}K^3;$$

les chlorures, bromures et iodures de potassium et de plomb par

$$ClK, \quad Br^2K, \quad I^2K,$$
$$Cl^2Pb, \quad Br^4Pb, \quad I^4Pb.$$

Cette notation serait aussi intelligible et aussi invariable que la précédente. Mais on voit de suite qu'elle embarrasse-

rait singulièrement la mémoire, et qu'elle nous masquerait une foule de rapports que la notation ordinaire nous permet de saisir immédiatement.

Supposons que, au lieu de prendre arbitrairement les nombres proportionnels, on choisisse ceux qui satisfont aux deux conditions suivantes :

1°. De représenter la série de toutes les combinaisons par les formules les plus simples;

2°. D'attribuer aux composés analogues des formules analogues.

On aura précisément les nombres que les chimistes ont adoptés, lorsqu'ils ont dressé la Table des nombres proportionnels.

Cette Table étant acceptée par tous les chimistes, il en résulte que les nombres proportionnels sont invariables, qu'ils donnent les formules les plus simples et qu'ils permettent de représenter les corps analogues par des formules analogues; du moins telle est l'opinion des personnes qui emploient ces nombres.

Cependant, en examinant cette question de plus près, on voit que les nombres adoptés sont variables, qu'on peut en choisir d'autres qui donnent, pour les $\frac{19}{20}$ des composés, des formules plus simples, et enfin que les analogies signalées entre tel et tel corps, à telle époque, sont plus ou moins fausses.

La dernière partie de cette proposition est incontestable. Supposer que les analogies ont été bien établies, c'est admettre que la science n'a plus de progrès à faire, qu'il n'y a plus d'erreurs à redresser.

Qu'il soit possible d'avoir, avec d'autres nombres proportionnels, des formules plus simples, c'est encore incontestable en présence des nombres proportionnels de M. Gerhardt et de ceux que je propose à mon tour.

Mais il doit sembler absurde de contester l'invariabilité d'un nombre admis par convention.

Voyons cependant ce qu'il en est. Pour cela, divisons les nombres proportionnels en deux classes comprenant, l'une ceux des corps simples, l'autre ceux des corps composés. Pour les premiers, je reconnaîtrais volontiers qu'ils sont invariables, c'est-à-dire que la Table en a été dressée, et que tous les chimistes l'ont adoptée. Mais cette unanimité n'existe même pas; car, si l'on cherche dans les différentes Tables les nombres proportionnels du bismuth et de l'aluminium par exemple, on trouve des valeurs qui correspondent tantôt aux formules

$$BiO \quad \text{et} \quad AlO,$$

tantôt à celles-ci :

$$Bi^2O^3, \quad Al^2O^3,$$

et même à

$$BiO^3.$$

Quant aux corps composés, on est loin d'être d'accord. Le nombre proportionnel

du peroxyde de fer est-il $F^{\frac{2}{3}}O$ ou F^2O^3?

de l'acide phosphorique est-il $P^{\frac{1}{3}}O^{\frac{5}{3}}$ ou PO^5?

du bisulfate de potasse est-il S^2O^8HK ou $SO^4H^{\frac{1}{2}}K^{\frac{1}{2}}$?

du perchlorure de carbone est-il C^2Cl^3 ou C^4Cl^6?

Qu'on ne dise pas qu'il est indifférent de représenter le nombre proportionnel du peroxyde de fer par la formule

$$F^{\frac{2}{3}}O,$$

ou par celle-ci :

$$F^2O^3,$$

puisque l'une et l'autre donnent la même composition centésimale, et que tel est le but de ces formules.

La question suivante fera voir toute l'importance qu'il y a à bien préciser le sens qu'on doit attacher au nombre pro-

portionnel des corps composés. On veut préparer du sulfate ferrique avec une proportion d'acide et une proportion de peroxyde ; combien faut-il prendre, en poids, de l'un et de l'autre ? Tous les chimistes seront d'accord pour l'acide, il en faudra SO^3 ou 500 parties ; quant à l'oxyde, les uns répondront F^2O^3 ou 650 parties, et les autres $F^{\frac{2}{3}}O$ ou 217 parties.

Je sais bien qu'on pourrait faire une convention et trancher ainsi facilement la difficulté ; mais celle-ci reparaîtrait en face de chaque nouveau corps. En effet, qu'un chimiste découvre aujourd'hui un nouveau composé, comment va-t-il s'y prendre pour lui donner un nombre proportionnel ? Ou bien il agira arbitrairement, alors, pour la chimie organique surtout, ce sera le chaos ; ou bien il se laissera guider par les propriétés et les analogies de son composé. Son appréciation sera ou fausse, ou juste, ou incertaine. En conséquence, quelques chimistes adopteront son nombre proportionnel, et d'autres le rejetteront en en proposant un autre. Qui décidera la question ?

Ajoutons que les nombres proportionnels n'ont pas du tout pour but unique de représenter la composition des corps de la manière la plus simple ; car il existe souvent des rapports remarquables entre ces nombres et les propriétés de certains corps, rapports qui seraient complétement masqués, si l'on n'avait en vue, dans la détermination des nombres proportionnels, que la composition des corps. Pour le faire sentir, je vais employer trois notations différentes pour représenter la composition de certains corps qui dépendent de l'hydrogène bicarboné, et qui ont entre eux des rapports de composition, de propriétés, de volume, de filiation, etc., très-remarquables.

Pour les corps simples, j'emploie, dans les trois colonnes, les atomes de Berzelius, en les considérant, bien entendu, comme des nombres proportionnels. Pour la première co-

lonne, je choisis les formules les plus simples; pour la deuxième, les formules de Berzelius; pour la troisième, les formules que M. Gerhardt et moi nous employons.

Hydrogène bicarboné.....	CH^2	CH^3	C^2H^4
Hydrogène chloré	C^2H^3Cl	$C^4H^6Cl^2$	C^2H^3Cl
Hydrogène bichloré.....	$CHCl$	$C^2H^2Cl^2$	$C^2H^2Cl^2$
Hydrogène trichloré.....	C^2HCl^3	$C^4H^2Cl^6$	C^2HCl^3
Hydrogène perchloré.....	CCl^2	CCl^2	C^2Cl^4
Liqueur des Hollandais....	CH^2Cl	$C^2H^4Cl^2$	$C^2H^4Cl^2$
Liqueur chlorée.....	$C^2H^2Cl^3$	$C^4H^4Cl^6$	$C^2H^2Cl^3$
Liqueur bichlorée.....	$CHCl^2$	$C^2H^2Cl^4$	$C^2H^2Cl^4$
Liqueur trichlorée.....	C^2HCl^5	$C^4H^2Cl^{10}$	C^2HCl^5
Liqueur perchlorée.....	CCl^3	C^2Cl^6	C^2Cl^6
Aldéhyde.....	C^2H^4O	$C^4H^8O^2$	C^2H^4O
Aldéhyde chlorée.....	C^2H^2ClO	$C^{12}H^{24}O^6$	C^2H^2ClO
Aldéhyde perchlorée.....	C^2Cl^4O	C^2Cl^4O	C^2Cl^4O
Acide acétique.....	CH^2O	$C^4H^8O^4$	$C^2H^4O^2$
Alcool.....	C^2H^6O	C^2H^6O	C^2H^6O

La moitié des formules de la première colonne est plus simple que celles des deux autres.

En examinant les deux premières colonnes, qui pourrait concevoir pourquoi les cinq premiers corps sont inattaquables par la potasse; pourquoi leur point d'ébullition va en croissant du premier au cinquième; pourquoi les cinq corps suivants sont décomposables par la potasse; pourquoi leur point d'ébullition va en croissant; pourquoi les dix premiers corps se préparent les uns avec les autres, et cela d'une manière très-régulière?

Pourquoi l'acide acétique est-il acide, tandis que l'aldéhyde chlorée ne l'est pas; pourquoi tous les composés des deux premières colonnes se métamorphosent-ils les uns dans les autres en passant par C, C^2, C^{12}, C^4, pour revenir à C ou C^2; pourquoi les uns sont-ils représentés par 1 ou 2 vo-

lumes, et les autres par 4, 8 et 12 volumes de vapeur ?

Si l'on jette maintenant les yeux sur la troisième colonne, on verra 1° que le poids du carbone est constant ; 2° que le volume est le même pour tous ces composés ; 3° que si le point d'ébullition va en augmentant du premier terme au cinquième, et puis du sixième au dixième, cela tient à ce que, dans les cinq premiers corps, la quantité d'hydrogène diminue régulièrement, tandis que la quantité de chlore augmente régulièrement aussi, et qu'il en est de même pour les cinq corps suivants ; 4° que les cinq premiers corps inattaquables par la potasse renferment, outre le carbone, un nombre constant d'équivalents, *quatre*, tandis que les cinq suivants renferment un autre nombre constant, *six* ; 5° que si l'aldéhyde et l'aldéhyde chlorée ne sont pas, l'une neutre, l'autre acide, comme l'acide acétique, cela tient au nombre d'équivalents d'oxygène qu'ils renferment, etc.

Pour le moment, je ne pourrais entrer dans plus de détails sur ce sujet ; mais ce que je viens de dire suffit pour prouver qu'il ne faut pas toujours prendre pour nombre proportionnel celui qui conduit à la formule la plus simple, et que les nombres proportionnels peuvent nous représenter autre chose que des poids, ou que la composition centésimale des corps.

Je ne dois pas oublier de faire remarquer que, au point de vue des nombres proportionnels, il ne peut pas exister d'acides bibasiques ; car alors la bibasicité reposerait sur une convention. On ne conçoit donc pas pourquoi quelques chimistes, qui rejettent les poids atomiques comme trop hypothétiques, et qui, en conséquence, se servent des nombres proportionnels, admettent cependant l'existence d'acides polybasiques, comme le pyrophosphorique. On pourrait rendre cet acide monobasique, en changeant certains nombres proportionnels, par exemple en dédoublant celui du phosphore et de l'oxygène ; alors les pyrophosphates, au

lieu de PO^7M^2, deviendraient $P^2O^{14}M^2$ divisibles, ou PO^7M monobasiques.

Je me résume en disant : Il est nécessaire que les nombres proportionnels des corps simples (les lettres de l'alphabet) soient fixés au moins pour une période de dix, vingt à trente ans, et que tous les chimistes se servent de ces nombres. Quant aux nombres proportionnels des corps composés, on ne peut les fixer, car ils doivent suivre chaque jour les progrès de la science.

ÉQUIVALENTS.

Si l'on prend une quantité de nitrate ou de sulfate d'argent renfermant 1350 parties de métal et si l'on y ajoute du cuivre, ou du plomb, ou du fer, ou du potassium, on verra que ces

1350 parties d'argent sont déplacées par
1300 parties de plomb;
400 parties de cuivre;
350 parties de fer,
490 parties de potassium.

Comme les nitrates de plomb, de cuivre, de fer et de potassium ainsi formés, ont des propriétés analogues à celles du nitrate d'argent, on peut dire que 1300 parties de plomb, 400 de cuivre, 350 de fer, 490 de potassium jouent le même rôle, remplissent les mêmes fonctions que 1350 parties d'argent; en un mot qu'elles en sont *les équivalents*.

500 parties d'acide sulfurique sont neutralisées par
1450 parties d'oxyde d'argent;
1400 parties d'oxyde de plomb;
500 parties d'oxyde de cuivre;
450 parties d'oxyde de fer;
590 parties d'oxyde de potassium.

Les sulfates qui en résultent étant analogues, on peut en

conclure que ces 1450 parties d'oxyde d'argent, ces 1400 parties d'oxyde de plomb.... remplissent les mêmes fonctions, qu'elles sont les *équivalents* de ces oxydes.

On aurait de même les équivalents des acides, en déterminant la quantité d'acide sulfurique, nitrique, carbonique, etc., qui sature un certain poids d'oxyde de potassium pris comme mesure de comparaison.

En laissant de côté les difficultés qui résultent de la neutralité des sels, on peut dire que les méthodes précédentes suffisent pour déterminer les équivalents des métaux, des acides et des oxydes. Mais les chimistes vont plus loin, car ils donnent les équivalents de tous les corps simples, des acides, des chlorides; des protoxydes, deutoxydes et peroxydes; des sels neutres, acides et basiques; des carbures d'hydrogène, des alcools, des éthers, des amides, etc.

Il est évident que le tableau des équivalents a été dressé d'après plusieurs méthodes qui n'ont aucun rapport entre elles. En effet, d'après ce que l'on vient de voir, pour déterminer les équivalents de deux corps, il faut qu'il y ait analogie entre eux.

Quel rapport existe-t-il entre l'oxygène et le carbone, entre l'oxygène et l'oxyde de potassium, entre l'oxygène, l'oxyde de potassium et l'acide sulfurique? Remplissent-ils les mêmes fonctions? Peut-on, par conséquent, déterminer leur équivalence?

Qu'on prenne du nitrate d'argent et qu'on essaye d'en déplacer le métal, soit par de l'oxygène, soit par du chlore, soit par du carbone ou du silicium; on ne le pourra pas. Qu'on prenne du chlorure de mercure et que l'on essaye, soit directement, soit indirectement, de remplacer le métal soit par de l'iode, soit par du phosphore, du carbone ou du silicium; on ne le pourra pas davantage, ou du moins si l'on parvient à éliminer le mercure et à combiner son chlore avec de l'iode, ou du carbone, les chlorures d'iode ou de carbone n'offrant aucune analogie avec le chlorure de mercure, on ne pourra

pas dire que l'on a déterminé ainsi les *équivalents* du mercure, de l'iode et du carbone; on n'aura, dans ce cas, que des *nombres proportionnels*.

Admettons que les équivalents de l'oxygène et du potassium soient réellement O ou 100 et K ou 490 : comment en déduit-on l'équivalent de l'oxyde de potassium OK ? C'est évidemment par convention; on est convenu de prendre la somme des équivalents des deux corps simples, pour l'équivalent du corps composé: donc ce dernier n'est pas un *équivalent*, mais un *nombre proportionnel*.

Le *nombre proportionnel* OK étant admis comme équivalent, je conçois très-bien que l'on y rapporte les *équivalents* des autres oxydes qui jouent le même rôle; mais évidemment encore, on ne pourrait y rattacher l'équivalent CO de l'oxyde de carbone, car ce dernier, par rapport à l'équivalent de l'oxyde de potassium, n'est qu'un nombre proportionnel.

Pour déterminer l'équivalent de l'oxyde de sodium, on cherche quelle est la quantité de celui-ci qui sature SO^3. Mais cette méthode ne peut donner que le *nombre proportionnel* de l'oxyde par rapport à celui de l'acide; car il n'y a pas de rapports entre ces deux corps. SO^3 est la mesure adoptée par convention pour déterminer les équivalents des oxydes les uns par rapport aux autres. En déduire les équivalents des oxydes par rapport à l'équivalent de l'acide, ce serait déterminer le rapport qui existe entre la surface de différentes étoffes et le mètre qui sert à les mesurer.

En examinant le tableau des équivalents, on voit que les uns sont déduits des nombres proportionnels, d'autres de l'équivalence des fonctions, en ce que le plus grand nombre a été déduit des idées atomistiques, idées qui reposent sur la chaleur spécifique, sur l'isomorphisme, sur la densité des vapeurs, etc.; cette influence des idées atomistiques se fait sentir à chaque pas. Ainsi, le perchlorure de carbone est-il considéré comme le correspondant de l'acide oxali-

que, on représente son équivalent par C^2Cl^2. L'envisage-t-on comme un dérivé de la liqueur des Hollandais, alors son équivalent devient C^4Cl^6. Ce sont les mêmes idées qui font représenter l'équivalent du chloroforme tantôt par C^2HCl^3, tantôt par $C^6H^3Cl^9$; de l'acide chlorosulfurique, tantôt par SO^2Cl, tantôt par $S^3O^6Cl^3$, etc.

Ces idées atomistiques ont une telle influence, que, même là où il est facile de déterminer l'équivalent par la méthode fondamentale, celle des déplacements, ou, ce qui revient au même, par la capacité de saturation, on abandonne cette méthode pour recourir aux hypothèses. Ainsi, l'on voit dans des Traités de chimie, écrits au point de vue des équivalents, que l'acide tartrique est bibasique, et que, par conséquent, l'équivalent des tartrates doit se représenter par $C^8H^{10}O^{10} + 2\,OM$. Je ferai ici la même réflexion que pour les nombres proportionnels: dans le système des équivalents, un acide bibasique est une chose qui n'a pas de sens; car il suffit, pour faire disparaître la bibasicité de cet acide, de diviser sa formule en deux : que le résultat de cette division présente ou non des nombres fractionnaires, peu importe, puisque les rapports ne sont pas altérés.

J'aurais peut-être dû expliquer d'abord ce que j'entends par ces mots *fonctions d'un corps;* pour le moment il me suffira de citer quelques exemples de groupes de corps qui remplissent les mêmes fonctions : 1° la plupart des métaux; 2° l'oxygène, le soufre, le sélénium, le tellure; 3° le fluor; le chlore, le brome, l'iode, le *manganèse*; 4° les oxydes salifiables; 5° les acides; 6° les alcools méthylique, éthylique, amylique; 7° les amides formique, acétique, butyrique, etc.

J'admets donc qu'on peut déterminer les équivalents des corps qui composent chacun de ces groupes, mais nullement l'équivalent d'un métal par rapport à celui d'un acide, ou l'équivalent d'un oxyde par rapport à celui d'une amide.

Les corps simples, les oxydes, les acides, les sels, les alcools, les amides, etc., remplissant des fonctions différentes, il n'y a donc pas possibilité d'établir une équivalence entre eux.

Cependant je viens de citer un groupe, le troisième, dans lequel figure le manganèse, métal qui se trouve aussi dans le premier groupe, celui des métaux. Cette équivalence du manganèse avec le chlore se prouve, comme on le sait, par certaines analogies qui existent entre les perchlorates et les permanganates. J'aurais pu également mettre le cyanogène, corps composé, à côté du chlore et du brome. Il semble donc, d'après cela, qu'il serait possible d'établir une échelle des équivalents de tous les corps, tant simples que composés, en passant successivement d'un corps à ses analogues: ainsi l'on pourrait déterminer les équivalents des métaux par rapport à celui du manganèse, on passerait de celui-ci au chlore, puis au brome, à l'iode, à l'oxygène, au soufre, au sélénium, au tellure, à l'antimoine, à l'arsenic, au phosphore, à l'azote, etc. Du chlore on passerait au cyanogène, et ainsi de suite. On aurait donc une Table dressée seulement d'après la méthode des équivalents.

Voyons si cette conclusion est juste (1).

Prenons du perchlorate de potasse, renfermant 442 parties de chlore. Nous pourrons remplacer ce dernier, soit directement, soit indirectement, par ... de brome, ... d'iode, 700 de manganèse. Le perchlorate et le permanganate de potasse offrant de grandes analogies, nous en conclurons que 442 et 700 sont les équivalents du chlore et du

(1) Si les corps peuvent être classés suivant une série dont chaque terme passe au suivant par des nuances insensibles, nous ne connaissons pas encore cette série. Ainsi, dans celle que je viens de donner, il y a des transitions trop brusques, par exemple celle de l'iode à l'oxygène, et celle du tellure à l'antimoine.

S'il y a des rapprochements entre le chlore et le manganèse, il existe aussi d'énormes différences.

manganèse. Du chlore nous pourrions passer à l'oxygène, en comparant les chlorures aux oxydes; nous trouverions ainsi 100 pour l'équivalent de l'oxygène; par conséquent, 200 pour l'équivalent du soufre. Passant alors des sulfates aux manganates, nous trouverions 350 pour l'équivalent du manganèse, c'est-à-dire un nombre différent du premier. En prenant ce dernier nombre 350, nous pourrions déterminer l'équivalent des métaux, et comparant toutes les bases salifiables entre elles, nous en conclurions que l'équivalent du manganèse étant 350 dans l'oxyde manganeux, il devient 233 dans l'oxyde manganique, car 350 et 233 parties de manganèse déplacent 1350 parties d'argent de ses sels pour former, dans les deux cas, de nouveaux sels neutres. Ainsi, *par la méthode unique des équivalents,* on arriverait à cette conclusion, que le manganèse a au moins trois équivalents, 700, 350 et 233. J'ajoute que cette conclusion me paraît juste. En effet, j'ai dit que l'équivalent d'un corps dépend de la fonction de ce corps : or, si celui-ci remplit plusieurs fonctions, il peut avoir plusieurs équivalents.

Il faut donc dire : L'équivalent du manganèse est 700 lorsqu'il remplit les fonctions du chlore, 350 lorsqu'il joue le rôle des métaux dans les sels manganeux, et 233 lorsqu'il joue le rôle de ces mêmes métaux dans les sels manganiques.

A cette question, quel est l'équivalent de tel corps? il faut donc toujours ajouter ces mots : Lorsqu'il remplit telle fonction.

J'ai dit plus haut que je laissais de côté, pour un moment, les difficultés qui résultent de la neutralité des sels, lorsqu'on veut déterminer l'équivalent d'un métal, d'un oxyde ou d'un acide. Arrêtons-nous-y pendant quelques instants. Qu'est-ce qu'un sel neutre? A cette question il y a deux réponses principales qui ne s'accordent pas.

Premièrement. — Un sel neutre est un sel qui est sans

action sur la couleur bleue et rouge du tournesol : ainsi $SO^3 + OK$, $SO^3 + U^2O^3$, $2CO^2 + OK$, $2CO^2 + ONa$, ..., sont des sels neutres, tandis que $SO^3 + CuO$, $3SO^3 + O^3F^2$, sont des sels acides, et CO^2, OK, CO^2, ONa sont des sels basiques.

Deuxièmement. — Pour établir la neutralité d'un sel, il faut former d'abord autant de catégories de sels qu'il y a d'espèces d'acides. Alors on appelle sulfate neutre tout sulfate qui renferme trois fois plus d'oxygène dans l'acide que dans la base: ainsi SO^3, OK; SO^3, ONa; SO^3, OCu; $3SO^3 + O^3F^2$, sont des sulfates neutres; $SO^3 + U^2O^3$ est un sulfate tribasique. On appelle carbonate neutre tout carbonate dont l'acide renferme deux fois plus d'oxygène que la base : ainsi, $CO^2 + OK$, $CO^2 + ONa$ sont des sels neutres, tandis que $2CO^2 + KO$ et $2CO^2 + NaO$ sont des sels acides. On le voit, dans les deux systèmes il y a discordance complète.

Dans le premier cas c'est une expérience, dans le second c'est une convention qui sert à déterminer la neutralité d'un sel, par conséquent les équivalents des métaux, des acides et des oxydes.

En résumé, on voit que, pour dresser le tableau de tous les équivalents, on s'est servi de l'équivalence des fonctions, de conventions, de l'isomorphisme, de la densité des vapeurs, de spéculations sur l'arrangement des atomes, etc.; ajoutons que ces conventions ne sont pas bien formulées et que l'équivalence des fonctions dans le cas de la neutralité repose sur deux choses souvent contradictoires.

Il semble donc, d'après cela, que l'on devrait donner la préférence aux nombres proportionnels. Cependant on peut dire que les tableaux des nombres proportionnels et des équivalents sont identiques.

Pour y établir une différence, il suffit de considérer l'un de ces tableaux comme définitivement fixé: alors il renferme les nombres proportionnels, l'autre les équivalents;

mais comme cette fix... n'est guère possible que pour les corps simples, on peut donc dire aujourd'hui que les chimistes ne font pas de différence entre les équivalents et les nombres proportionnels.

POIDS ATOMIQUES.

On peut déduire le poids des atomes, soit des nombres proportionnels ou des équivalents, soit du volume des corps gazeux ou de la chaleur spécifique, ou de l'isomorphisme, etc.

Dans le premier cas, il suffit de supposer que les nombres proportionnels représentent précisément le poids relatif des atomes, tant des corps simples que des corps composés. Ce qui revient à dire que, pour déterminer le poids des atomes, on peut s'appuyer sur les deux idées suivantes :

1°. Les atomes se combinent dans les rapports les plus simples;

2°. Les composés analogues renferment le même nombre d'atomes, ou bien ont une constitution analogue.

Il suffit de se rappeler que les nombres proportionnels reposent sur des conventions, pour voir que les poids atomiques que l'on en déduit sont également conventionnels ou hypothétiques. Tout ce que l'on pourrait dire, c'est que l'idée de simplicité et d'analogie, sur laquelle on s'est basé pour obtenir le poids des atomes, donne un certain degré de probabilité à l'exactitude des rapports que l'on a établis entre ces poids.

Remarquons toutefois que le nombre proportionnel ne peut pas toujours correspondre à l'atome, par exemple dans le cas où il offre des fractions : ainsi, le nombre proportionnel du peroxyde de fer est $F^{\frac{2}{3}}O$; pour le convertir en atomes, il faut le tripler. Il en est de même de l'acide pyrophosphorique dont les sels renferment en

nombre proportionnel $P^{\frac{1}{7}}O^{\frac{7}{7}}M$ et dont l'atome doit être $PO^7M^2 = PO^5 + 2OM$.

Je saisis cette occasion pour faire remarquer que c'est ici que nous apparaît pour la première fois une notion claire des acides polybasiques. En effet, la formule des pyrophosphates étant indivisible, il faut que l'acide pyrophosphorique, telle est du moins l'opinion des chimistes, soit bibasique. Je dis telle est l'*opinion*, car ce n'est rien de plus. Pour le prouver, il suffit de remarquer que les poids atomiques étant hypothétiques, il pourrait se faire que le poids de l'atome de l'oxygène et celui du phosphore fussent de moitié plus faibles; alors les pyrophosphates deviendraient $P^2O^{14}M^2$ divisibles, soit PO^7M, c'est-à-dire qu'ils seraient monobasiques. Je ne m'explique pas encore sur l'existence des acides polybasiques; je tiens seulement à constater que l'existence de tels acides se conçoit aisément dans le système atomique, tandis que c'est un non-sens dans le système des nombres proportionnels ou des équivalents.

Les chimistes, en voyant que les poids atomiques, déduits des nombres proportionnels, reposent sur une convention, ont cherché, dans les propriétés physiques des corps, dans leur volume à l'état solide, liquide et gazeux, dans leur chaleur spécifique, dans leur point d'ébullition, dans l'isomorphisme, etc., un moyen plus certain de déterminer ces poids.

Les nombres que l'on obtient par ces diverses méthodes ne s'accordent pas toujours: ainsi, là où le volume gazeux donne un certain nombre, la chaleur spécifique en donne un autre; par l'isomorphisme on arrive à des résultats contradictoires. La chaleur spécifique n'est pas la même pour un même corps dans ses divers états isomériques. Le volume des vapeurs donne des résultats tels, que des chimistes admettent qu'un même corps simple, par exemple le soufre, peut avoir, à l'état de vapeurs, des volumes différents, correspondant à ses divers états isomériques.

Remarquons que, dans la plupart des cas, il est impossi-

ble de recourir aux méthodes précédentes, et qu'alors on s'appuie sur les nombres proportionnels.

Enfin, pour comble d'incertitude, l'on a recours, dans beaucoup de cas, aux hypothèses si variables que l'on peut faire sur l'arrangement des atomes dans les corps composés. Ainsi quelques chimistes considèrent le chlorure de benzoïle comme une combinaison de chloride et d'acide benzoïques, et représentent son atome par $C^{14}H^{10}O^{4}Cl^{2}$. D'autres chimistes admettent que c'est une combinaison du chlore avec le benzoïle et le représentent, en conséquence, par $C^{14}H^{10}O^{2}Cl^{2}$.

Enfin on admet que les gaz renferment le même nombre d'atomes, sous le même volume, puis en même temps on prend 1 volume pour représenter l'atome des corps simples, et 2, 3, 4, 6, 8 et même 12 volumes pour représenter l'atome des corps composés.

C'est en s'appuyant sur toutes ces considérations, que Berzelius a dressé ses remarquables tableaux atomiques. Mais ses hypothèses sur l'arrangement des atomes l'ont conduit à admettre, pour certaines combinaisons, principalement dans la chimie organique, des formules si compliquées, qu'il est impossible de les adopter. Si nous ajoutons que cet éminent chimiste a très-souvent varié dans les déductions qu'il a tirées de l'arrangement des atomes, on concevra pourquoi beaucoup de personnes ont abandonné, depuis plusieurs années, les atomes pour revenir aux nombres proportionnels. Mais ce qui ne se conçoit pas, c'est que presque tous les chimistes continuent, dans leurs formules, à exprimer l'arrangement des atomes.

On sait que les chimistes ont l'habitude de représenter les réactions à l'aide de corps hypothétiques. Ainsi, veulent-ils expliquer la décomposition de l'éther acétique par la potasse, ils se servent de l'équation suivante :

$$(C^{4}H^{6}, O^{2} + O, C^{4}H^{10}) + KO + H^{2}O$$
$$= (C^{4}H^{6}, O^{2} + OK) + (H^{2}O + O, C^{4}H^{10}),$$

qui, quoiqu'une des plus simples, offre cependant deux à trois hypothèses.

M. Gerhardt ayant eu l'heureuse idée d'écrire toutes les réactions sans hypothèses, ne tarda pas à s'apercevoir que presque toutes les formules pouvaient être simplifiées, en employant de nouveaux poids atomiques, auxquels il donna le nom de *volume*, d'*équivalent*, ou d'*atome*, considérant tous ces termes comme synonymes.

Je ferai seulement remarquer, en passant, qu'il aurait dû dire *nombre proportionnel*, au lieu d'équivalent; car, par convention, on peut toujours prendre l'atome pour le nombre proportionnel et non pour l'équivalent. Ainsi 1 atome d'acide bibasique représentera toujours, d'après la définition, 2 équivalents d'un acide monobasique.

M. Gerhardt prend, pour les corps simples, les atomes de Berzelius, excepté ceux des métaux dont il divise le poids atomique en deux. Ainsi il écrit l'eau et la potasse, OH^2 et OK^2. Pour les corps composés, il prend toujours 2 volumes. Rien, comme on le voit, n'est plus simple que son système. Il y a cependant quelques modifications à lui faire subir; je les indiquerai plus tard.

Est-il convenable d'adopter ces nouveaux atomes; présentent-ils d'assez grands avantages pour les substituer à ceux qui servent depuis si longtemps dans la science; n'y-a-t-il pas de graves inconvénients à changer d'anciennes habitudes?

Je laisse cette dernière objection de côté. *Cherchons d'abord la* VÉRITÉ, *le reste nous sera donné par surcroît.*

Voyons seulement si, comme je le pense, ces atomes offrent plus d'avantages que les autres; si, par eux, les phénomènes sont plus faciles à expliquer; si les formules deviennent plus simples; si ces formules traduisent mieux l'analogie des combinaisons; si la détermination de ces atomes est moins sujette à l'arbitraire, etc.

Il est évident que, considérés comme nombres proportion-

nels, ces atomes sont aussi invariables que les nombres proportionnels ordinaires. Il ne faut pas, comme pour ces derniers, faire une convention spéciale pour chaque corps connu et chaque corps que l'on découvre. La règle est simple: on prend 2 volumes pour tous les corps composés.

Ces nombres proportionnels donnent des formules plus simples que celles qui sont en usage. Ainsi les $\frac{19}{20}$ des formules ordinaires se trouvent divisées par deux dans le système de M. Gerhardt.

Je citerai, comme exemple, les acides nitrique, formique, margarique, le bisulfate potassique, l'oxaméthane ($NO^5 + HO$), ($C^2 HO^3 + HO$), ($C^{34} H^{33} O^3 + HO$), ($S^2 O^6 + OK + HO$), ($C^2 O^2 H^2 N + C^6 O^4 H^6$), etc., qui deviennent $NO^3 H$, $CH^2 O^2$, $C^{17} H^{34} O^2$, $SO^4 KH$, $C^4 H^7 NO^5$, etc.

L'analogie des propriétés se trouve mieux représentée par ces nouveaux atomes. Ainsi, les acides chlorhydrique, nitrique, bromique, acétique, margarique, etc., se représentent par $Cl(H)$, $NO^3(H)$, $BrO^3(H)$, $C^2 O^2 H^3(H)$, $C^{17} O^2 H^{33}(H)$, etc., tandis que les acides sulfurique, carbonique, phosphorique, oxalique, etc., sont représentés par $SO^4(H^2)$, $CO^3(H^2)$, $PO^4(H^3)$, $C^2 O^4(H^2)$, etc. En effet, les premiers sont des acides monobasiques, tandis que les seconds sont des acides polybasiques. Peut-être trouvera-t-on ici une contradiction avec ce que j'ai dit plus haut, car je considère, dans ce moment, les atomes de M. Gerhardt comme des nombres proportionnels, et j'ai dit que la polybasicité des acides dans ce cas était un non-sens. Mais ici j'attache une autre idée à la polybasicité. Un acide est polybasique lorsqu'il jouit de certaines *propriétés* que ne possèdent pas les acides monobasiques; cette différence de propriétés est exprimée dans les formules des acides que l'on nomme *mono* et *polybasiques*. Je reviendrai plus loin, avec beaucoup plus de détails, sur ce sujet.

Les nombres proposés par M. Gerhardt étant considérés comme des atomes, ils n'offrent pas moins d'avantages.

Leur détermination n'est pas sujette à une foule de conventions, et ne repose pas sur l'hypothèse de l'arrangement des atomes. La simplicité de ces formules est encore plus grande, si on les compare aux formules atomiques de Berzelius. Ainsi, si nous prenons les exemples précédents, nous aurons, dans la notation de Berzelius, pour les acides nitrique, formique, margarique, les sulfates de potasse, oxaméthane, etc., $N^2O^6H^2$, $C^2H^4O^4$, $C^{34}H^{68}O^4$, $S^2O^8KH^2$, $C^8H^{14}N^2O^6$, etc. Je cite les exemples les plus communs, et je laisse de côté une foule de corps très-compliqués, comme le chlorure de benzoïle que Berzelius écrit $C^{42}H^{30}O^6Cl^6 = 12$ volumes, et que M. Gerhardt représente par $C^7H^5ClO = 2$ volumes.

S'agit-il de représenter les réactions à l'aide d'équations; le système de M. Gerhardt l'emporte encore. Je ne pourrais, dans ce moment, citer des exemples assez concluants, car il faudrait que je fisse plusieurs tableaux de corps qui remplissent les mêmes fonctions, afin de faire voir combien leurs réactions sont simples, élégantes et symétriques, dans le système de M. Gerhardt. Je me borne pour le moment à ces considérations, qui me suffisent pour constater que les nombres proportionnels, ou les atomes de M. Gerhardt, sont préférables à ceux qui sont en usage. Plus tard, nous verrons qu'ils conduisent à des conséquences du plus haut intérêt, et nous examinerons alors s'il convient d'en adopter l'usage.

DEUXIÈME SECTION.

DUALISME ET ARRANGEMENT DES ATOMES. — CLASSIFICATION. — NOMENCLATURE.

DUALISME ET ARRANGEMENT DES ATOMES.

Je vais examiner dans ce chapitre les divers systèmes qui ont été proposés sur l'arrangement des atomes dans les corps composés.

Les opinions des chimistes sur ce sujet sont très-différentes les unes des autres ; cependant on peut les réduire à deux principales.

Suivant les uns, les corps composés seraient formés de deux groupes d'atomes, maintenus l'un en présence de l'autre par une force électrique, l'un de ces groupes étant positif, l'autre négatif.

Suivant les autres, les atomes ne formeraient qu'un seul groupe dans lequel ils seraient disposés d'une manière symétrique, en rapport avec la forme cristalline du corps composé.

Je ne m'arrêterai pas à chercher si l'atome de soufre est positif vis-à-vis de celui de l'oxygène, et négatif vis-à-vis de celui de potassium ; si deux atomes, qui sont réunis par leurs électricités contraires, peuvent rester attachés indéfiniment l'un à l'autre; si les atomes ont, comme la tourmaline, deux pôles, l'un positif, l'autre négatif; s'ils sont entourés d'une atmosphère électrique. Encore moins irai-je examiner si, dans les opianates, le pôle négatif est occupé par la base, tandis que 2 atomes d'eau, fonctionnant comme copule, sont placés au pôle positif.

Une question préalable domine tout le débat. Il est évident que, pour déterminer l'arrangement des atomes qui entrent dans un corps composé, il faut d'abord connaître le nombre de ces atomes, et, par conséquent, leur poids.

Ainsi, par exemple, si le chlorure d'acétyle renfermait $C^{24}H^{18}Cl^6O^6$, on pourrait admettre que c'est une combinaison de chloride acétylique avec l'acide acétique anhydre $C^8H^6, Cl^6 + 2\,C^8H^6, O^3$, tandis que cette supposition deviendrait impossible si ce chlorure ne renfermait que $C^8H^6O^2Cl^2$.

On arriverait aux mêmes conséquences en changeant le poids de quelques atomes. Avec ceux de M. Gerhardt, on pourrait admettre que les nitrates renferment NO^3M, tandis qu'avec les atomes ordinaires ils ne peuvent pas contenir moins de N^2O^6M. Donc si, avec cette dernière formule,

il est permis de supposer que les nitrates sont formés par l'union d'un acide N^2O^5 avec MO, cette supposition n'est plus admissible avec la formule

NO^3M.

Or, nous avons dit plus haut qu'il y avait plus de probabilités en faveur des atomes de M. Gerhardt qu'en faveur des atomes de Berzelius; donc, il est probable que l'acide nitrique ne renferme pas d'eau, et que le dualisme nous induit en erreur sur l'arrangement des atomes.

Les chimistes qui soutiennent le dualisme sont loin d'être d'accord entre eux; néanmoins, pour faire prévaloir leur opinion, tous s'appuient sur les propriétés chimiques, c'est-à-dire sur les réactions. Depuis longtemps on a signalé l'incertitude de cette méthode, en faisant remarquer que les atomes, mis en mouvement pendant les réactions, prenaient ensuite un nouvel arrangement, et qu'il était impossible de déterminer l'ancien à l'aide du nouveau.

C'est comme si, au milieu d'une partie d'échecs, l'un des joueurs, après avoir dérangé toutes les pièces, voulait ensuite, à l'inspection de la nouvelle place occupée par chaque pièce, déterminer celle qu'elle occupait primitivement.

On répète partout et à chaque instant que les sels s'obtiennent en combinant les acides avec les bases, qu'on peut les décomposer en séparant l'acide de la base, et que, par conséquent, ils renferment nécessairement deux groupes, l'un négatif et l'autre positif, l'un acide et l'autre alcalin.

Remarquons d'abord qu'il n'y a peut-être pas un sel sur mille qui ait été obtenu par la combinaison de son acide avec son oxyde, et surtout qui puisse se décomposer en acide et en oxyde: car, lorsque l'on veut faire du sulfate de potasse, c'est toujours le sulfate d'hydrogène et l'hydrate de potasse que l'on emploie. Non pas que je veuille nier la possibilité de préparer ce sel à l'aide de l'oxyde et de l'acide anhydres; je veux seulement constater que ce cas, qu'on

cite si souvent, n'a jamais été soumis à l'expérience, et qu'il est impossible de faire la plupart des sels avec les acides et les oxydes anhydres. Que prouve d'ailleurs la possibilité de préparer quelques sels en unissant les acides avec les oxydes ? Si la manière dont les sels se forment et se décomposent nous conduit directement à déterminer l'arrangement de leurs atomes, on peut soutenir : 1° que le sulfate de potasse est une combinaison de sulfite et d'oxygène ; 2° que c'est une combinaison de sulfure et d'oxygène, car on peut le préparer avec ces deux corps, et, de plus, en le traitant par le charbon, on le transforme en sulfure ; 3° qu'il renferme $SO^4 + K$, etc.

Il n'y a pas une seule de ces hypothèses au secours de laquelle on ne puisse appeler les réactions. Ainsi, si l'on voulait adopter la théorie de M. Longchamp, théorie dans laquelle on admet que les oxysels renferment les métaux à l'état de bioxydes, on prouverait que le sulfate de potasse renferme $SO^2 + O^2K$ en unissant l'acide sulfureux au bioxyde de potassium ; on expliquerait sa décomposition par le chlorure de barium à l'aide de cette équation,

$$(SO^2 + O^2K) + Cl^2Ba = (SO^2 + O^2Ba) + Cl^2K.$$

Faudrait-il expliquer sa formation par le sulfure et l'oxygène ? on dirait que ce dernier se porte sur le soufre et le brûle comme s'il était libre, et qu'il se porte en même temps sur le potassium qu'il transforme en bioxyde.

On prouverait, par la synthèse, que le nitrate d'hydrogène est une combinaison d'acide hyponitrique et de bioxyde d'hydrogène ; on le prouverait de même par l'analyse, en le décomposant par la chaleur qui le transformerait en acide hyponitrique, eau et oxygène, et l'on ferait remarquer que, dans ce cas, l'eau oxygénée ne peut pas être mise en liberté, puisque la chaleur la décompose.

Objecterait-on à M. Longchamp que la plupart des acides, dont il admet la présence dans les sels, n'existent

pas libres; mais la même objection pourrait être retournée contre ses adversaires.

Les partisans du dualisme ne se sont pas rendus à ces raisons, et voici le moyen qu'ils ont imaginé pour les combattre :

Pour étudier la constitution d'un corps binaire, on ne peut, disent-ils, employer un corps quelconque; *il faut* faire réagir sur lui un corps simple; et pour étudier celle d'une combinaison saline, *il faut* employer une base ou un acide. Or, les bases chassent les bases, les acides chassent les acides; donc les sels renferment des bases et des acides.

Il faut employer une base et un acide! et pourquoi le faut-il? C'est ce qu'on ne nous dit pas. Eh bien, *il me plaît* d'employer les corps simples pour étudier les sels, il me plaît de mettre du fer en contact avec du sulfate de cuivre; et, comme le premier métal déplace le second, j'embrasse le système de Davy, et je conclus, avec lui, que le sulfate de cuivre est ainsi constitué : $SO^4 + Cu$.

Il me plaît de prendre le bioxyde de barium et de le faire réagir sur le même sel; et, comme il se forme du bioxyde de cuivre, je soutiens, avec M. Longchamp, que le sulfate de cuivre renferme de l'acide sulfureux.

Il me plaît de prendre votre méthode; je verse de l'acide sulfurique dans l'hyposulfite de potasse, et comme il se forme du soufre et de l'acide sulfureux, j'en conclus que ce sel renferme trois groupes $S + OK + SO^2$, et que le système trinitaire doit remplacer le dualisme.

J'ai dit plus haut que, pour préparer ou décomposer les sels, on pouvait, tout au plus dans un cas sur mille, employer les oxydes ou les acides anhydres. Afin de détruire cette objection, on a fait dernièrement quelques expériences, et l'on est arrivé au même résultat, c'est-à-dire qu'on est parvenu à décomposer un carbonate par les acides sulfureux et sulfurique anhydres; et comme l'acide carbonique a été déplacé de sa combinaison, sans le concours

de l'eau, on en a conclu qu'il existait tout formé dans le carbonate.

Il est étonnant que, aujourd'hui, on soit obligé d'attirer l'attention sur le phénomène le plus ordinaire de la chimie, qu'on soit obligé de faire remarquer qu'un métalloïde peut déplacer un autre métalloïde analogue, qu'un métal chasse un métal, un oxyde chasse un oxyde, qu'un peroxyde chasse ou fait naître un autre peroxyde, qu'un acide anhydre déplace un acide anhydre, qu'un acide hydraté fait naître un autre acide hydraté, qu'un sel donne naissance à un autre sel, etc.; en un mot, qu'un corps qui remplit une certaine fonction tend toujours, en agissant sur un sel, à déplacer ou faire naître un autre corps qui remplit les mêmes fonctions. Et si ce déplacement n'a pas constamment lieu, il est facile de voir que cela tient tout simplement à l'instabilité des corps qu'on veut ainsi déplacer. Ainsi, à une certaine température, l'acide sulfurique hydraté donne naissance, en agissant sur le salpêtre, à de l'acide nitrique hydraté; mais, à une haute température, celui-ci ne pouvant plus exister, il se forme d'autres produits.

Si des combinaisons aussi simples que les sulfates ou les carbonates, nous passons aux phosphates, aux borates, aux silicates doubles, nous verrons que l'on cherche bien encore à faire des groupes binaires, chacun desquels est lui-même composé d'autres groupes binaires; mais le nombre des atomes devenant plus grand, le nombre des hypothèses que l'on peut faire sur leur arrangement croît dans la même proportion.

Voici un silicate qui renferme :

$$Si^{13}\,O^{41}\,Mg^{21}\,Al^{4}\,H^{16}.$$

On discute sérieusement si les atomes y ont cet arrangement :

$$(11\,Si\,O^{3} + 21\,Mg\,O) + 2\,(Si\,O^{3} + Al^{2}\,O^{3}) + 15\,Aq,$$

ou celui-ci :

$$7\,(Si\,O^3 + 3\,Mg\,O) + 2\,(2\,Si\,O^3 + Al^2\,O^3) + 15\,Aq,$$

ou

$$7\,(Si\,O^3 + 3\,Mg\,O + 2\,Aq) + 2\,(2\,Si\,O^3 + Al^2\,O^3) + Aq,$$

ou cent autres semblables. Cependant, il paraît que l'on s'est arrêté à celui-ci :

$$[3\,(Si\,O^3 + 3\,Mg\,O) + 2\,(Si\,O^3 + Al^2\,O^3) + 3\,Aq] + 4\,[(2\,Si\,O^3 + 3\,Mg\,O) + 3\,Aq].$$

Qu'est-ce qui prouve que la silice y est partagée en trois groupes principaux, que la magnésie forme deux combinaisons distinctes, que l'eau occupe deux places différentes (je crois me tromper, et que l'eau occupe vingt et une places différentes)? Ce sel se scinde-t-il, par les réactions, en silicate magnésien, d'une part, et en silicate aluminico-magnésien, de l'autre? etc.

J'ai souvent lu les discussions qui ont eu lieu sur ce sujet, et j'avoue que je n'y ai jamais trouvé que de l'arbitraire ou de la routine; ce que j'y ai vu de plus clair, c'est que, en général, on s'en rapporte à l'autorité.

Si de la chimie minérale nous passons à la chimie organique, nous verrons que l'arbitraire y règne sans partage.

On s'appuie bien ici encore sur les réactions pour découvrir l'arrangement des atomes; mais, semblable aux anciens oracles, une même réaction sert à deux fins, à prouver le pour et le contre.

Pour donner une idée du désordre qui règne dans la chimie organique, je n'irai pas invoquer la composition d'un corps complexe et mal connu; non, je prendrai le plus simple, le plus commun de tous les acides, l'acétique. On nous représente l'arrangement de ses atomes par

$$C^4\,H^6\,O^3 + H^2\,O;$$
$$C^4\,H^6\,O^4 + H^2;$$

$$C^4 H^6 + O^3 + H^2 O;$$
$$C^4 H^6 O + O^2 + H^2 O;$$
$$(C^2 H^6) C^2 O^3 + H^2 O;$$
$$(C^2 H^6) C^2 O^4 + H^2;$$
$$(C^2 H^6 O) + C O^2 + H^2 O.$$

J'en oubliais encore deux ou trois, que voici :

$$C^4 H^6 + O^4;$$
$$C^2 H^4 + O^2.$$

Je ne vois pas pourquoi je négligerais celui de M. Longchamp :

$$C^4 H^6 O^2 + O^2 H^2,$$

et celui de M. Graham :

$$C^4 H^2 + O^4 H^6.$$

Enfin, je sais qu'une nouvelle formule va bientôt paraître, et qui, s'il nous est permis de découvrir un jour l'arrangement des atomes, me paraît préférable à toutes les autres.

A l'appui de chacune de ces formules, l'on invoque les réactions, et ce qu'il y a de curieux, c'est que, dans quelques cas, si les réactions sont contraires à une hypothèse, c'est précisément celles-là qu'on choisit. Ainsi la formule

$$(C^2 H^6) C^2 O^3 + H^2 O$$

représente une combinaison d'acide oxalique avec un composé imaginaire $C^2 H^6$, et cependant l'on sait que, par aucune réaction, l'on ne peut démontrer la présence de l'acide oxalique dans l'acide acétique.

Que l'on n'aille pas croire que, pour le besoin de ma cause, je vais chercher une hypothèse obscure d'un obscur chimiste. Non, c'est l'hypothèse de Berzelius et de son école.

Enfin, pour découvrir l'arrangement des atomes dans un

corps, l'on n'attend même pas qu'il ait été soumis à un certain nombre de réactions; sa composition centésimale suffit.

On a annoncé, il y a quelques années, la découverte d'une essence qui renferme $C^{9}H^{10}O^{2}$; à l'instant même, sans attendre d'autres renseignements, on en fait un hydrate d'oxyde,

$$3(C^{3}H^{2}) + O + 2H^{2}O.$$

On apprend plus tard que c'est un acide, et vite l'on écrit cette formule :

$$C^{18}H^{18}, O^{5} + H^{2}O.$$

Quelques jours après, on annonce que cette essence est un éther; en un clin d'œil, on donne l'arrangement suivant :

$$C^{14}H^{10}O^{5} + C^{4}H^{10}O,$$

ou, mieux encore, celui-ci :

$$C^{2}O^{4}(C^{12}H^{10}) + C^{4}H^{8} + H^{2}O,$$

qui nous apprend que C^{12} et H^{10} sont en combinaison intime, que C^{2} et O^{4} sont en combinaison ordinaire, que $C^{2}O^{4}$ est copulé avec $C^{12}H^{10}$, que $C^{2}O^{4}(C^{12}H^{10})$ est conjugué avec $C^{4}H^{8}$; enfin que le tout forme un mariage de convenance avec $H^{2}O$.

A-t-on au moins, je ne dis pas une règle, mais une convention pour représenter ainsi l'arrangement des atomes? Non, chaque chimiste suit une route particulière, et la même personne change ses formules chaque fois qu'elle fait une nouvelle réaction. On parviendrait à des résultats tout aussi satisfaisants, en mettant les lettres atomiques d'une formule dans une urne, et en les tirant ensuite au hasard, pour en faire des groupes dualistiques.

Après les réactions, les chimistes ont cru trouver dans la pile électrique un moyen certain de découvrir l'arrangement des atomes.

Ici nous allons voir un exemple incroyable de l'influence que les théories exercent sur l'appréciation des faits.

Sur des milliers de réactions produites par la pile, il n'en est certes pas une seule qui puisse être invoquée à l'appui du dualisme, et cependant les chimistes qui adoptent ce système ont trouvé le moyen, par leurs interprétations, de se persuader que toutes ces réactions si diverses prouvent que les sels sont composés d'acide et d'oxyde. On répète sans cesse que presque tous les sels se décomposent, sous l'influence d'un courant électrique, en acide et en oxyde. La preuve expérimentale s'en fait journellement dans tous les cours de chimie.

Dernièrement, j'assistais à la leçon d'un savant professeur; devant lui se trouvait un tube recourbé en U et renfermant une dissolution de sulfate potassique et de tournesol. Après avoir fait passer dans ce tube un courant électrique, et fait remarquer que l'une des branches était colorée en rouge et l'autre en bleu, le professeur ajouta à peu près ces paroles : « Vous voyez de la manière la plus » évidente que le sulfate a été décomposé; la couleur rouge » de cette branche vous prouve que l'acide sulfurique s'est » transporté de ce côté, tandis que l'oxyde de potassium » s'est transporté dans l'autre branche, qu'il colore en » bleu. Eh bien, messieurs, tous les sels se décomposent » de la même manière; et cependant, en présence d'un fait » aussi capital, l'on rencontre des personnes qui osent nier » l'existence de l'acide sulfurique et de la potasse dans le » sulfate et rejeter le dualisme. »

Qu'eût dit le savant professeur si l'un de ses auditeurs se fût levé, et lui eût répondu ainsi : « En disant que tous » les sels se décomposent de cette manière, votre intention » est sans doute de nous apprendre que le plus grand nombre des sels est dans ce cas. Quant à moi, je pense le » contraire, je pense qu'il n'y en a pas un seul qui se décompose ainsi, pas même celui qui est sous nos yeux.

» Vous savez bien vous-même que les hypochlorites, les » chlorates, les perchlorates, les bromates, les azotites, » les phosphites, les sels d'or, de platine, de manganèse, » de plomb, etc., donnent des résultats bien différents les » uns des autres, et bien différents de ce que vous nous an- » noncez.

» Quant au tube qui est devant nous, il renfermait deux » substances, de l'eau et du sulfate de potasse; et mainte- » nant l'une de ses branches contient, non de l'acide sul- » furique SO^3, comme vous le dites, mais bien du sulfate » d'hydrogène, ou bien du bisulfate potassique; dans » l'autre branche se trouve, non de l'oxyde de potassium, » mais de l'hydrate d'oxyde de potassium. De sorte que, » sous l'influence du courant électrique, il s'est formé, » non une simple décomposition, mais une double décom- » position. Et remarquez que cette double décomposition » se fait exactement comme lorsqu'on décompose le chlo- » rure de potassium en présence de l'eau.

» Les réactions ont donc lieu comme l'indiquent les » équations suivantes, que j'écris avec les atomes de » M. Gerhardt :

1^er^ *cas.* Formation du sulfate d'hydrogène. $\begin{cases} SO^4K^2 + 2H^2O = \\ SO^4H^2 + 2KHO. \end{cases}$

2^e^ *cas.* Formation du bisulfate de potasse. $\begin{cases} SO^4K^2 + H^2O = \\ SO^4KH + HKO. \end{cases}$

Décomposition du chlorure..... $\begin{cases} ClK + H^2O = \\ ClH + HKO. \end{cases}$

» Voilà les faits sans hypothèses. Voulons-nous mainte- » nant recourir à celles-ci? Nous prouverons alors tout ce » que nous voudrons. Nous allons d'abord prouver, avec » Davy, que le sulfate de potasse renferme $SO^4 + K$. En » effet, sous l'influence de la pile, SO^4 et K se séparent. Le » potassium, en présence de l'eau, la décompose en for-

» mant un hydrate, et l'hydrogène de l'eau va prendre la » place du potassium enlevé.

» Prouvons que la théorie de M. Longchamp est exacte. » Nous dirons que l'acide sulfureux se sépare du bioxyde de » potassium; que, sous l'influence de ces deux corps, » 1 atome d'eau est décomposé, son oxygène se porte sur » un autre atome d'eau pour former de l'eau oxygénée qui » se combine à l'acide sulfureux, tandis que l'hydrogène » s'unit au bioxyde de potassium pour former de l'hydrate.

» Nous prouverons tout aussi facilement que le sulfate » de potasse est $SK + O^4$ ou $S + O^4 + K$.

» Il y a plus : remplacez, dans votre tube, le sulfate de » potasse par celui de cuivre, et, à volonté, vous aurez ou » du cuivre ou de l'oxyde de cuivre au pôle négatif, c'est- » à-dire que, à volonté, vous pourrez prouver le pour ou » le contre.

» Enfin, l'on peut dire que ce n'est pas le sel, mais l'eau » qui est décomposée sous l'influence du courant électri- » que, et que l'hydrogène et l'oxygène naissant, décompo- » sent ensuite le sulfate, l'oxygène en s'emparant du po- » tassium, l'hydrogène en allant le remplacer. »

Laissons la pile et les réactions de côté, puisqu'elles ne peuvent rien nous apprendre sur la constitution des corps. Ce que nous avons dit plus haut ne prouve pas que le sulfate de potasse n'est pas un composé d'acide et d'oxyde, mais simplement que nous ne savons pas quel est l'arrangement des atomes dans ce sel. Nous allons maintenant essayer d'aller plus loin, et de démontrer que les sels ne peuvent renfermer ni les acides anhydres, ni les radicaux que la théorie ordinaire et celle de Davy y supposent.

Il y a déjà quinze ans que j'ai mis en avant les arguments que je vais reproduire. Je ne sache pas que l'on y ait encore répondu. La force de ces arguments s'est accrue avec le temps. Seulement, je dois prévenir qu'ils reposent sur l'existence des acides bibasiques, acides qui sont tels, non

parce que, d'après leurs formules, ils renfermeraient 2 atomes de base, mais parce qu'ils jouissent de certaines propriétés caractéristiques. J'admets donc que l'on peut, par l'expérience, reconnaître si un acide est ou non bibasique; c'est ce qui sera démontré plus loin. Séparons maintenant les acides en deux classes et ne nous occupons que des acides monobasiques. Prenons d'abord la série des acides qui commence par l'acide formique, pour finir aux acides margarique, stéarique, mélissique, etc.

Voici de quelle manière on représente leur composition dans la théorie ordinaire :

Acide formique.....	$C^2H^2, O^3 + H^2O$;
Acide acétique.....	$C^4H^6, O^3 + H^2O$;
Acide métacétique.....	$C^6H^{10}, O^3 + H^2O$;
Acide butyrique.....	$C^8H^{14}, O^3 + H^2O$;
Acide valérique	$C^{10}H^{18}, O^3 + H^2O$;
Acide caproïque.....	$C^{12}H^{22}, O^3 + H^2O$;
Acide cétique.....	$C^{32}H^{62}, O^3 + H^2O$;
Acide margarique.....	$C^{34}H^{66}, O^3 + H^2O$.

J'avais été frappé de voir que les carbures d'hydrogène C^2H^2, C^4H^6, C^6H^{10}, C^8H^{14},..., $C^{32}H^{62}$, $C^{34}H^{66}$, $C^{36}H^{70}$, que l'on suppose exister dans ces acides, s'approchent considérablement du rapport CH^2, et cela d'autant plus qu'ils sont plus élevés dans l'échelle, mais qu'ils ne l'atteignent jamais. J'avais remarqué, d'un autre côté, que les éthers qui correspondent à ces acides présentent un rapport aussi singulier :

Éther méthylique... ..	$O + C^2H^6$;
Éther vinique.....	$O + C^4H^{10}$;
Éther valérique	$O + C^{10}H^{22}$;
Éther cétique.....	$O + C^{32}H^{66}$.

Ainsi, dans la première classe, en ajoutant H^2 à tous les composés, on avait le rapport CH^2, et l'on avait le même

rapport en retranchant H^2 des composés de la deuxième classe.

Je remarquai, en outre, que les carbures C^2H^4, C^4H^8, C^8H^{16}, $C^{10}H^{20}$, $C^{32}H^{64}$ étaient libres, tandis que ces mêmes carbures moins H^2 ou plus H^2 étaient inconnus.

Les mêmes remarques pouvaient se faire sur les acides benzoïque, salicylique, cinnamique, eugénique, etc. En ajoutant H^2 à tous les acides anhydres, on avait toujours un carbure d'hydrogène plus simple que celui qu'on y supposait.

Quelle que soit la cause à laquelle j'attribuais alors ces rapports entre le carbone et l'hydrogène, mes remarques n'en étaient pas moins justes. J'en tirai cette conclusion :

Les carbures libres offrant toujours un rapport plus simple que les carbures hypothétiques correspondants, il faut en conclure que ces derniers ne peuvent pas exister.

Dans les exemples que je pouvais citer à cette époque, il y avait un assez grand nombre d'erreurs. Mais, plus tard, les équivalents de M. Gerhardt et l'expérience ont permis de les relever, et même de connaître la cause des singuliers rapports qui m'avaient frappé dans les acides anhydres et hydratés; la voici : laissons les hypothèses de côté et représentons simplement les formules des acides dits hydratés par

$$C^2H^4O^4,$$
$$C^4H^8O^4,$$
$$C^8H^{12}O^4,$$
$$C^{10}H^{20}O^4,$$

et ainsi de suite. On voit alors que les 2 atomes d'hydrogène de l'eau, qu'on séparait de l'acide anhydre, sont précisément ce qui manque au carbure hypothétique pour lui donner le rapport de C à 2H, qui existe dans l'acide libre.

Cette remarque peut-elle s'appliquer aux autres acides (je laisse les acides azotés de côté; on verra plus tard que,

malgré l'apparence contraire, ils viennent corroborer cette remarque), à l'acide cuminique par exemple? Oui, si cette proposition, sur laquelle nous reviendrons plus loin, est juste : *Dans tous les composés organiques non azotés, le nombre des atomes de l'hydrogène est un multiple de* 4, *et celui des atomes du carbone et de l'oxygène est pair.* L'acide cuminique renferme $C^{20}H^{24}O^4$, et l'acide supposé anhydre, $C^{20}H^{22}O^3$. Dans le premier, 20 : 24 :: 5 : 6, et dans le second, 20 : 22 :: 10 : 11. Il ne peut en être autrement pour tous les autres acides; car toutes les formules, d'après M. Gerhardt, sont au moins divisibles par 2, et celles des acides anhydres ne le sont jamais. J'en conclus que les acides anhydres ne peuvent exister; et je tire la même conclusion pour les radicaux, comme le cacodyle, le méthyle, et les radicaux de Davy. Ainsi, par exemple, dans l'acide acétique, le radical de Davy serait $C^4H^3O^4-H^2$, c'est-à-dire qu'il présenterait, pour l'hydrogène, une somme non divisible par 4 (*).

De tout ceci, je ne veux pas conclure que des corps dont la composition centésimale serait représentée par C^4H^{10}, $C^{10}H^{22}$, $C^{20}H^{42}$, $C^4H^6O^3$, ne pourraient pas exister. Mais alors, leurs formules devraient se représenter par C^8H^{20}, $C^{20}H^{44}$, $C^{60}H^{124}$, $C^8H^{12}O^6$. Tel est, par exemple, le cacodyle qui n'est pas $C^4H^{12}As^2$; mais, comme il le sera démontré plus tard, $C^8H^{24}As^4$.

Que l'on n'aille pas croire que ceci est une interprétation arbitraire, afin de rendre l'hydrogène toujours divisible par 4. Les chimistes savent très-bien que l'aldéhyde et l'acide butyrique ne doivent pas se représenter par la même formule, quoiqu'ils aient la même composition. Si $C^4H^8O^2$ est la formule de l'aldéhyde, celle de l'acide butyrique devient nécessairement $C^8H^{16}O^4$. Nous démontre-

(*) Ceci était écrit avant la découverte des acides anhydres faites par M. Gerhardt. Néanmoins je n'ai rien à y changer.

rons de même, plus tard, que si $C^4H^{10}Cl^2$ représente le chlorure d'éthyle, et que si l'on parvient à lui enlever Cl^2, alors C^4H^{10} ne sera point la formule de l'éthyle, mais bien C^8H^{20}.

Jusqu'à présent, les chimistes ont admis que les composés oxygénés qui donnent des sels renferment une quantité d'eau qui correspond précisément à leur capacité de saturation. Ils admettent, d'un autre côté, que l'oxamide, la carbamide, la benzamide, etc., ne renferment pas d'eau. Eh bien, dans ces derniers temps, l'on est parvenu à obtenir, avec plusieurs amides, un assez grand nombre de sels, dont la composition est telle, qu'il faut en conclure que les amides renferment de l'eau, eau qui représente précisément la capacité de saturation de ces amides. Jusqu'ici, il n'y a rien de contraire à la théorie dualistique; on voit seulement qu'on s'était trompé sur la théorie des amides, et que celles-ci renferment de l'eau, que l'oxamide, par exemple, a pour formule

$$(C^2O + H^2N^2) + H^2O,$$

et le carbamide

$$CN^2H^2 + H^2O.$$

Soit; mais voici maintenant que l'on combine ces amides avec les acides, et cela sans que ces amides perdent de l'eau. Ainsi, l'asparagine et le glycocol échangent, d'une part, 1 atome d'eau contre 1 atome d'oxyde, et, de l'autre, ils se combinent avec les acides, sans perdre de l'eau, tandis que l'on sait que toutes les bases organiques hydratées, ou les oxydes des divers ammoniums (oxydes de quadriéthyl, quadriméthyl,...,ammonium) se combinent toujours à l'état anhydre avec les acides. Il faut, par conséquent, en conclure que l'asparagine, le glycocol et les amides ne renferment pas d'eau. Or, si des corps oxygénés comme les amides donnent des sels, quoique ne renfermant pas d'eau, pourquoi supposerait-on que les acides sulfurique, formique, acétique en contiennent?

Voici d'autres faits. L'acide citrique est tribasique et, par conséquent, renferme, suivant la doctrine dualistique, 3 atomes d'eau. On le chauffe de manière à lui faire perdre 1 de ces 3 atomes. Il est sans doute devenu bibasique? Pas du tout : on le met en contact avec 3 atomes de potasse, et, quoiqu'il ne renferme plus que 2 atomes d'eau, il en laisse dégager 3 pour prendre les 3 atomes de potasse.

L'acide isatinique est monobasique; il renferme, par conséquent, $C^{16}H^{11}N^{2}O^{8} + H^{2}O$. On lui fait perdre non-seulement cet atome d'eau tout formé, mais encore un autre atome qui se forme aux dépens de l'acide anhydre. Il reste alors un composé neutre, l'isatine $C^{16}H^{10}N^{2}O^{2}$, qui, certes, ne peut plus contenir de l'eau. Cependant, mise en contact avec l'oxyde de potassium, elle s'empare de celui-ci, en abandonnant encore 1 atome d'eau. Toutes ces réactions, je ne dirai pas, sont impossibles, mais contradictoires au plus haut degré; et le seul moyen qui nous reste pour tout expliquer, c'est tout simplement d'admettre que les acides sulfurique, formique, acétique, citrique et isatinique, l'isatine, l'asparagine, le glycocol, etc., sont susceptibles d'échanger 1, 2, 3 équivalents d'hydrogène contre 1, 2, 3 équivalents de potassium, de plomb, de cuivre, etc., sans qu'il soit nécessaire de supposer que cet hydrogène était à l'état d'eau.

J'examinerai ailleurs s'il n'y a aucune prédisposition dans l'arrangement des atomes, et si, par conséquent, il faut donner à l'alun cette formule :

$$S^{4}O^{16}H^{46}KAl^{2}.$$

En supposant que nous ne soyons pas plus avancés que je viens de le dire, dans la connaissance de l'arrangement des atomes, il est évident que le moyen le plus convenable pour représenter la composition des corps serait l'emploi des formules brutes. Cependant, certaines personnes, tout en avouant que la théorie dualistique croule de toutes parts,

admettent qu'elle est très-commode pour l'enseignement, et que ses formules apportent un grand soulagement à la mémoire.

Si l'on ne donnait ces formules que comme un procédé artificiel destiné à soulager la mémoire, je ferais moins d'objections. Néanmoins, je conteste formellement, à ce point de vue, l'utilité de la théorie et des formules qui sont en usage.

S'il ne s'agissait que de représenter les sulfates par $SO^3 + OM$ ou SO^4M, ce serait une niaiserie que de s'arrêter sur un pareil sujet. Mais lorsqu'on représente les sulfates par $SO^3 + OM$, et les chlorures par $Cl + M$, il en résulte un inconvénient tel, que sur dix étudiants qui veulent se faire recevoir bacheliers, il y en a tout au plus trois ou quatre qui soient en état de répondre sans hésitation à la question suivante :

Quelle est l'action que l'acide sulfurique, l'oxyde et le sulfate de potassium exercent sur les chlorures?

On sépare les sels en deux classes; on examine, dans des chapitres séparés, l'action des métaux sur les oxydes, sur les acides, sur les sels; l'action des acides sur les oxydes, sur les sels; des bases sur les sels, enfin des sels sur les oxysels et les halosels.

Si l'on se bornait à donner des formules brutes, il n'y aurait qu'une seule chose à examiner : le métal ou l'hydrogène de l'un des composés prend-il ou non la place de l'hydrogène ou du métal de l'autre composé? La loi de Berthollet donnerait la réponse.

Est-ce que, pour la mémoire, les formules suivantes :

Acide chlorhydrique.....	ClH,
Acide hypochloreux...	$ClHO$,
Acide chloreux.....	$ClHO^2$,
Acide chlorique.....	$ClHO^3$,
Acide perchlorique....	$ClHO^4$,

ne sont pas préférables à celles-ci :

$$Cl^2 + H^2,$$
$$Cl^2O + H^2O,$$
$$Cl^2O^3 + H^2O,$$
$$Cl^2O^5 + H^2O,$$
$$Cl^2O^7 + H^2O.$$

On veut apprendre à un élève quelle est la composition des acides du phosphore et de leurs sels; voici les explications dans lesquelles on est obligé d'entrer :

Le phosphore a 3 degrés d'oxydation qui sont acides; ce sont les acides hypophosphoreux P^2O, phosphoreux P^2O^3, et phosphorique P^2O^5.

L'acide phosphoreux se combine avec 1 équivalent d'oxyde pour former des sels qui renferment $P^2O + MO$; mais ces sels contiennent, en outre, 2 équivalents d'eau qui ne peuvent pas être éliminés, et qui font partie constituante des hypophosphites, de sorte qu'il faut représenter la formule de ceux-ci par

$$P^2O + MO + H^4O^2,$$

avec ou sans eau de cristallisation éliminable.

L'acide phosphoreux se combine avec 2 équivalents d'oxyde en donnant des sels qui renferment $P^2O^3 + O^2M^2$; mais ces sels contiennent, en outre, 1 équivalent d'eau, de sorte qu'il faut les représenter par $P^2O^3 + O^2M^2 + H^2O$. L'eau qui s'ajoute ensuite à ces sels est de l'eau de cristallisation éliminable; les sels hydratés ont donc la composition suivante :

$$(P^2O^3 + O^2M^2 + H^2O) + 1, 2, 3, \ldots, H^2O.$$

L'acide phosphorique est tribasique, et en se combinant avec les oxydes, il donne trois espèces de sels qui renferment :

$$P^2O^5 + MO + 2H^2O,$$
$$P^2O^5 + 2MO + H^2O,$$
$$P^2O^5 + 3MO.$$

L'eau des premiers sels ne se laisse pas éliminer.

Quant à l'acide formique, qui renferme $C^2H^1O^4$ et qui est monobasique, nous pourrions, comme pour l'acide hypophosphoreux, le représenter par $(C^2O^3 + H^2O + H^2O)$, et les formiates par $(C^2O^3 + MO + H^2O)$. Mais il nous plaît, par une raison que nous ne voulons pas dire, de représenter ces sels par $C^2H^2O^3 + MO$.

Au lieu de cette effrayante explication, ne serait-il pas plus simple de donner le tableau suivant à l'élève :

	PH^3		Sels.
Acide hypophosphoreux..	PH^3O^2	monobasique.	PH^2MO^2;
Acide phosphoreux.....	PH^3O^3	bibasique....	PHM^2O^3;
Acide phosphorique.....	PH^3O^4	tribasique. ..	PM^3O^4.

On ferait seulement remarquer que la basicité croît, dans ce cas, avec la quantité d'oxygène.

Si nous arrivons à la chimie organique, quelles formules conventionnelles adopterons-nous? Nous en avons douze pour l'acide acétique, et, par conséquent, le même nombre pour la plupart des autres acides; laquelle choisirons-nous, et pourquoi celle-ci plutôt que celle-là? Berzelius est le seul chimiste qui ait donné un système de formules complet et basé sur un seul principe. Faut-il le suivre jusqu'au bout, et, pour soulager la mémoire, adopter ses copules? faut-il à cette série si simple :

$$CH^2O^2,$$
$$C^2H^4O^2,$$
$$C^3H^6O^2,$$
$$C^4H^8O^2,$$
$$C^5H^{10}O^2,$$

substituer celle-ci :

$$(H^2)C^2O^3 + H^2O,$$
$$(C^2H^4)C^2O^3 + H^2O,$$
$$(C^4H^{10})C^2O^3 + H^2O,$$
$$(C^6H^{14})C^2O^3 + H^2O,$$
$$(C^8H^{18})C^2O^3 + H^2O.$$

Faut-il à cette autre série :

$$C^2H^4O,$$
$$C^2H^3ClO \text{ aldéhyde},$$
$$C^2H^2Cl^2O,$$
$$C^2HCl^3O,$$
$$C^2Cl^4O,$$

substituer la suivante :

$$C^4H^6 + O + H^2O,$$
$$(C^4H^6 + Cl^6) + 2(C^4H^6 + O^3),$$
$$C^2Cl^6 + (C^4H^6 + O^3),$$
$$(C^4H^6)\,2C^2O^3 + 3C^2Cl^6,$$
$$C^2O^3 + 2C^2Cl^6.$$

Je le répète, je ne choisis pas de rares formules embrouillées, afin de faire triompher mon opinion par un contraste exagéré. Non; ce sont les cas les plus simples, les plus communs, que je cite; ce sont les formules proposées par les chefs de la doctrine; c'est ce qu'ils représentent comme l'évidence même; *c'est enfin*, disent-ils, *ce qu'on ne saurait rejeter, à moins d'avoir l'esprit faussé et tordu, à moins d'être aveugle, à moins d'avoir le cerveau timbré.* Que serait-ce donc si je donnais les formules copulées, conjuguées et à combinaisons intimes, comme celles de l'acide citrique et de la citranilide?

Je cite textuellement une appréciation de ces formules : « Une idée très-ingénieuse a été émise sur la constitution » de l'acide citrique qui serait formé de 1 molécule d'a- » cide aconitique anhydre et de 2 molécules de $C^4H^4O^4$ » conjuguées intimement. Il en résulte que la citranilide » doit avoir la constitution suivante :

$$\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}C^{12}H^{10}\\C^{4}H^{2}O^{2}\\H^{2}\end{array}\right\}N^{2},\\\left.\begin{array}{l}C^{12}H^{10}\\C^{4}H^{4}O^{2}\\H^{2}\end{array}\right\}N^{2},\\\left.\begin{array}{l}C^{12}H^{10}\\C^{4}H^{4}O^{2}\\H^{2}\end{array}\right\}N^{2}.\end{array}\right.$$

Est-ce réellement par de telles formules, prises seulement au point de vue conventionnel, qu'on espère faciliter l'étude de la chimie? Et quand même je prendrais l'exemple le plus simple, celui que tous les chimistes admettent, la formule des cyanures, à qui persuadera-t-on qu'il vaut mieux représenter ces sels par

$$CN + M \quad \text{plutôt que par} \quad CNM\,?$$

Je ne crains pas de le dire, s'il s'agit de donner la composition des acides, des sels et de la plupart des substances organiques, les formules brutes sont infiniment préférables à celles qui sont en usage. Quant aux sels des alcaloïdes, aux éthers, aux amides, il y a certainement quelque chose à faire pour soulager la mémoire et permettre de saisir les rapports qui existent entre les corps qui constituent chacune de ces classes. On peut même déjà s'appuyer sur quelques exemples que l'on rencontre çà et là dans la chimie organique. Ainsi l'on peut, avec M. Dumas, se représenter la composition (non l'arrangement des atomes) des éthers viniques, en disant que ces combinaisons renferment toutes l'acide hydraté ou hydrogéné + $C^{4}H^{8}$; ou, ce qui revient alors exactement au même, qu'elles renferment l'acide hydraté ou hydrogéné, moins 1 équivalent d'hydrogène, plus 1 équivalent d'un corps constant $C^{4}H^{10}$, ou encore l'acide anhydre plus un groupe constant $C^{4}H^{10}O$, etc.

CLASSIFICATION.

Dans les sciences naturelles, les classifications reflètent, jusqu'à un certain point, les systèmes qui dominent dans ces sciences. Dans la chimie minérale, la classification est intimement liée au système de Lavoisier; elle a été seulement modifiée peu à peu par le dualisme. Telle qu'elle est aujourd'hui, cette classification suffit encore aux besoins de la science, et ne laisse guère de côté que certains composés qui ne font pas partie de l'enseignement élémentaire. Mais si nous passons à la chimie organique, nous voyons la classification refléter tous les systèmes qui ont été successivement proposés, et présenter un tel désordre, une telle discordance, qu'il n'y a peut-être pas un corps qui ne puisse successivement se ranger dans toutes les classes. La confusion ne vient pas de ce qu'un chimiste suit une classification, et de ce qu'un autre chimiste en suit une différente; non, la confusion règne dans la classification d'un seul et même auteur. Prenons comme exemple celle de Berzelius, puisque c'est elle qui se trouve employée, à quelques légères modifications près, dans la plupart des Traités de chimie:

Les corps sont d'abord divisés en deux grandes classes, ceux qui appartiennent à la chimie minérale, et ceux qui dépendent de la chimie organique. Mais cette division est tout à fait arbitraire; ainsi nous voyons, parmi les substances minérales, les acides carbonique, oxalique, rhodizonique, cyanhydrique, sulfocyanhydrique, mellitique, etc., alors nous sommes étonnés de ne pas y rencontrer l'acide stéarique.

Les substances organiques renferment les principales divisions suivantes: les acides, les alcaloïdes, les corps neutres, les éthers, les corps gras, les huiles essentielles, les résines, les matières colorantes, les produits de l'action du feu, de la fermentation, de la putréfaction, etc. Une

classe renferme des produits naturels, une autre des produits artificiels.

Quelques corps sont classés d'après la manière dont on suppose que les atomes y sont arrangés : de sorte que si l'on a proposé, comme nous l'avons vu plus haut, six à sept formules différentes pour représenter l'arrangement des atomes de l'acide acétique, celui-ci peut avoir six à sept places différentes dans la classification,

Enfin, depuis que j'ai proposé la première ébauche de ma classification, on voit que la plupart des chimistes ont adopté quelques-unes de mes séries qui sont basées sur les métamorphoses.

Pour faire voir l'impossibilité où l'on est de trouver la place d'un corps dans une pareille classification, je demanderai dans quelle classe il faut mettre l'huile de *Gaultheria procumbens*, un des corps les mieux connus :

1°. C'est un acide ; 2° c'est une huile essentielle naturelle; 3° on peut la reproduire artificiellement ; 4° c'est un éther ; 5° c'est un salicylate ; 6° c'est une combinaison d'un des produits de la distillation du bois ; 7° on peut supposer qu'elle renferme du méthyle ou du méthylène ; 8° c'est un produit de métamorphose de la salicine et de l'hydrure de salicyle ; 9° c'est un carbophénate de méthyle, et comme tel on peut le mettre, 10° parmi les produits de la distillation de la houille ; 11° dans les carbonates ; 12° à côté de l'acide benzoïque, qui est de l'acide carbophénique, etc.

Mais ce n'est pas tout : où mettrons-nous maintenant cette huile chlorée, bichlorée, nitrée, binitrée, etc.? Parmi les chlorides, les acichlorides, les matières jaunes colorantes, les nitrites, nitrates, etc. ; enfin, en considérant qu'on peut y voir des combinaisons à copules, on pourra leur trouver un grand nombre d'autres places : *ab uno disce omnes*.

M. Liebig a cherché à faire une classification, en se basant seulement sur l'existence des radicaux organiques,

mais il lui a été impossible de la continuer; car, après avoir donné les combinaisons de l'éthyle, du méthyle, du cacodyle, du formyle et de l'oxyde de carbone, il est revenu, à peu près, aux divisions de Berzelius.

M. Graham partage les substances organiques de la manière suivante : 1° l'amide et ses combinaisons; 2° les substances amylacées et saccharines; 3° les produits de la fermentation du sucre; 4° les produits de la distillation du bois, de la houille; 5° l'amygdaline; 6° la glycérine et les corps gras; 7° les huiles essentielles et les résines; 8° les principes constituants de certaines plantes; 9° l'albumine et la caséine végétale; 10° les matières colorantes; 11° les acides; 12° les alcaloïdes; 13° le cyanogène et ses combinaisons; 14° l'acide urique; 15° les matières animales.

La classification de M. Thenard se distingue des précédentes par une tendance manifeste à classer les corps d'après leur composition et leurs fonctions; car ses principales divisions sont les acides volatils, les acides non volatils, les alcaloïdes, les matières dont la composition se représente par du carbone et de l'eau (gomme, sucre, amidon), les éthers méthylique, vinique, amylique, les amides, les combinaisons du cyanogène, etc. Il n'était pas possible de faire mieux à l'époque où cet ouvrage a paru.

La classification de M. Dumas ressemble à celle de M. Thenard; mais c'est à lui que l'on doit un des éléments les plus importants qui aient été introduits dans toutes les classifications; je veux parler de sa théorie des éthers, qui l'a conduit à mettre dans une même classe l'hydrogène bicarboné, la liqueur des Hollandais, l'éther, l'alcool et toutes les combinaisons viniques.

La classification de M. Gmelin étant basée sur la mienne, je n'en parlerai pas. Quant à celle de M. Gerhardt, qui n'a plus aucun rapport avec les précédentes, j'en dirai quelques mots plus loin.

NOMENCLATURE.

Après avoir vu la confusion qui règne dans les classifications chimiques, on ne sera pas étonné de la voir régner également dans la nomenclature; car celle-ci, comme les classifications, porte non-seulement l'empreinte des divers systèmes chimiques, mais encore de diverses idées qui, je le dirais volontiers, sont étrangères à la chimie.

La nomenclature de la chimie minérale a, jusqu'à ce jour, à peu près suffi aux besoins de la science. Après avoir employé des noms comme hypersulfomolybdate potassique, sulfarséniate sodico-ammonique sesquibasique, oxyfluorure tungstico-ammonique, et mille autres semblables, on a été obligé de recourir, pour certaines classes de composés plus complexes, à des noms insignifiants, comme topaze, rubis, émeraude, spinelle et chrichtonite, arfwedsonite, andreasbergolite.

Mais, telle qu'elle est aujourd'hui, c'est l'ordre, l'harmonie en comparaison de ce que l'on voit dans la chimie organique.

Voici de quelle manière on fait les noms; on s'appuie :

1°. Sur l'origine du corps : de là les noms d'acides malique, caprique, benzoïque;

2°. Sur la couleur, l'aspect, l'éclat, l'odeur, etc. : de là viennent les noms des acides xantique, euchroïque, margarique, stilbique du cacodyle de l'odmyle, etc.;

3°. Sur le nom des auteurs; ce qui nous donne les sulfates, nitrates, chlorures des sels de Gros, de Reiset, de Raewsky;

4°. Sur le mode de préparation ou de décomposition des corps; nous avons alors les acides pyrotartrique, pyrocitrique, pyrotérébilique;

5°. Sur la manière dont on suppose que les atomes sont arrangés dans les corps : de là viennent les noms de sulfate d'éthyle, chlorure de décahexyle, nitrite d'oxyde d'icodéca-

tesseryle, de sous-hypochlorite susporrindéneux, d'hypochlorite fulvindéneux, etc.

Cette dernière manière, qui est la plus généralement employée, est celle qui jette le plus de confusion dans la nomenclature, car un corps porte autant de noms différents que l'on propose d'arrangements différents dans les atomes.

Quel nom doit porter le composé qui renferme $C^{14} H^{10} O^2 Cl^2$? on a donné les arrangements suivants :

1°. $C^{14} H^{10} O^2 + Cl^2$, c'est le chlorure de benzoïle;

2°. $2 (C^{14} H^{10} + O^2) + (C^{14} H^{10} + Cl^6)$, c'est l'aci-chloride benzoïque;

3°. $C^{14} H^{10} + \frac{O^2}{Cl^2}$, c'est une autre espèce d'aci-chloride benzoïque ou de l'acide chlorobenzoïque, mais un autre corps porte déjà ce nom ;

4°. $C^{14} H^8 Cl^2 O^2 + H^2$, c'est l'hydrure de benzoïle chloré;

5°. $C^{14} H^{10} Cl^2 + O^2$, c'est l'oxyde de benzène chloré;

6°. $C^{14} + H^{10} Cl^2 O^2$, on n'a pas proposé de nom ;

7°. Les formules à copules. Chaque copule imaginaire que l'on voudra y mettre, exigera un nouveau nom.

Nous pourrions borner là notre examen, et dire qu'il n'y a pas de nomenclature systématique pour désigner les substances organiques.

Cependant je ne dois pas passer sous silence une nomenclature très-remarquable, qui a été publiée par M. Gmelin et qui permet, en ayant le nom d'un corps, de déterminer sa composition, et réciproquement. M. Dumas avait eu l'idée de représenter le nombre des atomes de chlore, qui entrent dans une combinaison, par les voyelles a, e, i, o et u = 1, 2, 3, 4 et 5. En partant de cette première idée, j'avais essayé de faire une nomenclature qui donnait la composition des corps à l'aide de leurs noms. J'obtenais ainsi : l'éthène, le chloréthase, le chloréthèse, le chlorure de chloréthase, l'éthum, l'oxyde d'éthène, l'acide étheux, l'acide éthique, l'acide chloréthisique, etc.,

qui, certes, valent bien les noms correspondants : hydrogène bicarboné, chlorure d'aldéhydène, acide aldéhydique, acide chloracétique, etc.

Cependant j'arrivais fatalement à quelques noms, dans le genre des suivants : acide amachloréphémusique, sulfindate de sulféchlorindilum, chlorure de chloré-illose, etc., qui, quoique pas plus barbares que l'hypersulfomolybdate potassique, ou le sous-hypochlorite porrindéneux, n'avaient aucune chance d'être acceptés par les chimistes.

La nomenclature de M. Gmelin a quelques analogies avec la mienne, en ce sens que les lettres qui forment les noms ont une valeur numérique. Mais ces lettres offrent un autre avantage, c'est de désigner les corps qui entrent dans chaque combinaison. Ici encore, et plus fatalement que dans mon système, on arrive à des noms si étranges, que, même malgré leur brièveté, ils n'ont aucune chance d'être adoptés. Je citerai les suivants :

Alan = H^2O patan-afin-talkan-afin = $2SO^3 + KO + MgO$;
Afen = SO^2 atolan-telmin-ajafin-Weso = alun;
Afin = SO^3 néfunirth = acide picrique;
Efun = S^2O^5 nevinamtick = chloracétamide;
Ofun = S^4O^5 novinepat = acétate potassique;
Apuk = PCl^5 linavinam = alcool;
Arilf = BFl^3 lifavinaf = mercaptan, etc.
Atolak = $HG + H^3N$
Patan = K^2O
Mertin = F^3O^4
Mertick = F^2Cl^6
Patakplatek = $Cl^4Pt + Cl^2K$
Targan-atun = $N^2O^5 + AgO$

APPENDICE.

DES ACIDES, DES OXYDES ET DES SELS.

Nous venons de voir que le système dualistique repose sur une base très-incertaine, sur l'arrangement des atomes,

et que les faits sont loin de s'accorder avec la théorie. Nous avons également vu que, dans la chimie organique au moins, il n'y a ni classification ni nomenclature, et que les tentatives que l'on a faites pour classer certains composés, d'après la théorie des radicaux, se sont bornées à quelques groupes de corps qui avaient déjà été réunis d'après un autre point de vue. Je crois donc pouvoir essayer de proposer un autre système, sans risquer d'être accusé de venir jeter la perturbation au milieu d'une science régulièrement constituée.

Avant d'exposer mes idées sur ce sujet, il est nécessaire que, sur un des points fondamentaux de la chimie, le lecteur et moi nous soyons parfaitement d'accord. Je veux prouver que toutes les combinaisons d'un certain métal ont plus d'analogie avec les sels de zinc, que les sels de potassium n'en ont avec les sels d'argent, d'or et de platine.

Afin d'éviter l'influence que les préjugés et l'habitude exercent toujours sur nos jugements, j'appellerai X ce métal, dont je vais examiner quelques-uns des sels les plus communs.

Il possède plusieurs degrés d'oxydation; mais un seul, l'oxyde OX, forme des sels.

Ceux-ci sont incolores; la plupart d'entre eux sont solubles, cristallisables, et renferment souvent de l'eau de cristallisation. On retrouve ces propriétés dans les sels de zinc, tandis que les sels d'argent sont ordinairement anhydres, et que la plupart des sels correspondants auriques et platiniques n'existent pas.

Voici quelle est l'action que la chaleur exerce sur quelques sels de X, de zinc, de potassium, d'argent, d'or et de platine :

Action de la chaleur sur les chlorures, bromures, iodures

de potassium.....	nulle; très-peu volatils;
de X.....	nulle; très-volatils;
de zinc.....	nulle; assez volatils;
d'or et de platine...	décomposés.

Action de la chaleur sur les sulfates

de potassium.....	nulle;
de X, il se forme...	$SO^2 + O + OX$;
de zinc.....	$SO^2 + O + OZ$;
d'or, d'argent, plat.	$SO^2 + O^2 + M$.

Action de la chaleur rouge faible sur les nitrates

de potassium.....	nulle ou nitrite;
de X, il se forme...	$N^2O^4 + O + OX$;
de zinc.....	$N^2O^4 + O + OZ$;
d'argent.....	$N^2O^4 + O^2 + Ag$.

Action de la chaleur sur les formiates

de potass., il se forme	$CO^2K + H^2$;
de X.....	$C^2O^2 + H^2O + OX$;
de zinc.....	$C^2O^2 + H^2O + OZ$;
d'argent.....	$CO + CO^2 + H^2O + Ag$.

X, par ses affinités, doit être placé sur la même ligne que le zinc; ainsi, X décompose l'oxyde et le chlorure de zinc, et réciproquement le zinc peut décomposer l'oxyde et le chlorure de X.

Le zinc et X peuvent déplacer le cuivre, le plomb, le bismuth, l'argent, l'or et le platine de leurs sels.

Comme le zinc, X forme des fluo, chloro, bromo et iodobases qui peuvent se combiner avec les fluorides, les chlorides, etc.: ainsi l'on connaît un fluoborate, un fluosilicate, un aurochlorure, un platino-chlorure de X.

Comme le zinc, il forme de nombreux sels doubles avec le potassium, le sodium, le barium, etc.

Tous les sels de X peuvent, comme ceux du zinc, se combiner directement avec l'ammoniaque et les autres alcaloïdes.

Son oxyde, comme celui de zinc, forme avec la potasse une combinaison soluble.

Ajoutons cependant que les sels de X paraissent être isomorphes avec ceux de potassium.

Il est inutile de poursuivre cette comparaison, qui se soutient dans toutes les circonstances et nous conduit à cette conclusion : Les sels de X ressemblent plus à ceux du zinc, que les sels de potassium ne ressemblent à ceux d'argent, d'or ou de platine; enfin qu'il faut placer X dans la troisième section des métaux, vers le zinc.

Et cependant on range ce corps parmi les corps simples non métalliques, et ses sels sont exclus de la classe des sels. Si nous cherchons la cause de cette erreur, nous verrons qu'elle est due à l'état physique de ce corps et de son oxyde : en effet, X est un corps gazeux, et son oxyde est liquide et très-volatil; en un mot, c'est l'hydrogène.

Que l'on examine attentivement cette question, et l'on verra que si l'hydrogène était fixe et si son oxyde était fixe et insoluble, personne ne songerait à l'exclure des métaux, et on le placerait même parmi les métaux les plus électropositifs. En effet, l'acide chlorhydrique, par exemple, que l'on place à la tête des chlorides nous ne savons trop pourquoi, loin de se combiner avec les chlorobases, ne se combine qu'avec les chlorides; l'acide fluorhydrique est une fluobase qui ne se combine qu'avec les fluorides, absolument comme le fait le fluorure de potassium.

Il y a certes longtemps que quelques chimistes ont considéré les sels et les acides correspondants comme des corps qui appartiennent à un même type; qu'ils ont, par exemple, formulé l'acide sulfurique et le sulfate de potasse de

cette manière :

$$SO^3 + OH^2,$$
$$SO^3 + OK,$$

ou de celle-ci :

$$SO^4 + H^2,$$
$$SO^4 + K.$$

M. Dumas est même allé jusqu'à penser que si l'on pouvait condenser l'hydrogène, celui-ci aurait l'aspect métallique.

Néanmoins, tout en admettant l'identité du type, ces chimistes ont constamment séparé les fonctions des acides et des sels, ou plutôt ils ont toujours divisé les corps composés en trois classes principales : *les acides* remplissant les fonctions électronégatives, les bases remplissant les fonctions électropositives, et les sels dans lesquels ces deux fonctions sont neutralisées.

Quant à moi, je ne vois pas de différence entre les acides (il s'agit, bien entendu, des sels d'hydrogène) et les sels, et j'ajoute que je n'en vois pas davantage entre ces deux espèces de corps et les oxydes. Les dissemblances que l'on peut signaler entre les acides, les oxydes et les sels, ne sont pas plus grandes, et souvent beaucoup moins grandes que celles qui existent, d'une part, entre un sel potassique et un sel platinique, et, de l'autre, entre un chlorure et un carbonate, ou entre un cyanure et un margarate.

Pour séparer les acides de tous les autres corps, on s'appuie ordinairement sur les réactions. En voyant l'énergie avec laquelle les acides ordinaires attaquent les métaux, les oxydes et les sels, on a été conduit à considérer les acides comme des corps parfaitement distincts des oxydes, qui ont, dit-on, des propriétés opposées, et des sels dont l'action sur les autres corps est nulle, en général. Mais si l'on veut mettre toutes les réactions en équation, et sans hypothèses, l'on verra qu'elles ne diffèrent en rien, que ces réactions soient produites par des acides ou par des sels. On peut

même dire qu'il y a des sels tout aussi énergiques et même plus énergiques que les acides. Ainsi, les acides chlorhydrique et sulfurique sont loin d'attaquer tous les métaux : eh bien, que l'on remplace ces acides par les sulfates ou chlorures argentique, aurique et platinique, et à l'instant les métaux inattaquables par les acides se dissoudront, tandis que l'argent, l'or ou le platine, au lieu de l'hydrogène, seront mis en liberté.

L'acide sulfurique attaque les oxydes; mais en quoi diffère-t-il des sulfates d'argent ou de platine qui attaquent ces mêmes oxydes? les deux réactions ne sont-elles pas absolument semblables :

$$SO^4H^2 + OK = SO^4K + OH^2,$$
$$SO^4Ag + OK = SO^4K + OAg.$$

Les nitrates ne sont-ils pas des corps aussi énergiques que l'acide nitrique. Les nitrates d'argent, de cuivre, de plomb, etc., n'attaquent-ils pas le fer, le zinc, le manganèse ?

Le nitrate de potasse n'attaque-t-il pas une foule de corps qui résistent à l'action de l'acide nitrique ?

Dans tous les Traités de chimie, l'on examine séparément 1° l'action des acides sur les oxydes; 2° l'action des acides sur les sels; 3° l'action des oxydes sur les sels; 4° l'action des sels sur les sels. En quoi toutes ces actions diffèrent-elles ? Ne doit-on pas les réunir toutes en une seule : action des sels sur les sels?

En effet, que ces sels soient des combinaisons d'*hydrogénium* ou de potassium, des *oxures* ou des chlorures, des carbonates ou des margarates, les réactions sont toujours de la même nature, elles sont calquées les unes sur les autres ; c'est la loi de Berthollet qui les régit.

Toutes les réactions suivantes se ressemblent :

$$Cl^2Pt + F = \begin{cases} Cl^2F + Pt \\ Cl^2H^2 + F = \begin{cases} Cl^2F + H^2 \\ SO^4Cu + F = \begin{cases} SO^4F + Cu \\ SO^4H^2 + F = SO^4F + H^2; \end{cases} \end{cases} \end{cases}$$

$$OK + SO^4H^2 = \begin{cases} OH^2 + SO^4K \\ OK + SO^4Cu = \begin{cases} OCu + SO^4K \\ OBa + Cl^2H^2 = \begin{cases} OH^2 + Cl^2Ba \\ OBA + Cl^2Cu = OCu + Cl^2Ba. \end{cases} \end{cases} \end{cases}$$

Les acides, ou les sels d'hydrogène, ont, je l'accorde, des propriétés spéciales, très-caractérisées, qui ne permettent pas de les confondre avec les sels de potassium ou d'argent; les oxydes ont aussi des propriétés caractéristiques qui les distinguent très-fortement des nitrates ou des margarates. Mais les sels de potassium n'ont-ils pas des propriétés caractéristiques ? Qui pourrait confondre un sel d'or avec un sel d'un autre métal? S'il existe une différence entre l'oxyde et le carbonate de potassium, la différence qui existe entre ce dernier et le nitrate, ou le cyanure, ou le picrate de potasse, n'est-elle pas infiniment plus grande? Si l'alumine et son phosphate, qui se ressemblent tant, que les chimistes confondent si souvent, sont placés par eux à une très-grande distance l'un de l'autre, où mettront-ils donc le chlorure d'or qui ressemble si peu à l'alumine et à son phosphate? S'il fallait établir une classification entre ces trois corps, je mettrais plutôt, dans la même classe, l'*oxyde* d'aluminium et son phosphate, le chlorure d'or dans une autre; ou bien, l'*oxure* d'aluminium et le chlorure d'or dans une même classe, le phosphate dans une autre, plutôt que de mettre l'oxyde à part et de réunir le phosphate d'aluminium au chlorure d'or.

Que l'on retourne cette question dans tous les sens, et l'on verra que l'acide chlorhydrique, la potasse et le chlorure de potassium n'appartiennent qu'à une même classe, la classe des sels.

Si les chimistes ont établi une démarcation si profonde entre ces trois corps, cela tient tout simplement à l'état physique de l'hydrogène et de l'eau, à l'abondance de cette dernière, à la facilité avec laquelle on peut l'éliminer par

la dessiccation, à l'indifférence que les chimistes et les industriels attachent à sa présence dans la plupart des composés et des réactions chimiques, enfin à ce que l'eau est employée comme dissolvant.

L'influence que la rareté ou l'abondance des matières exercent sur nos classifications est plus grande qu'on ne pourrait le croire.

Tous les chimistes sont assez indifférents sur la classification des sels de potasse; qu'on les place tous ensemble, ou qu'on les sépare en les répartissant dans les différentes catégories de sels, chlorures, sulfates, nitrates, etc., cela les inquiète assez peu. S'agit-il des sels de palladium, on aime à les voir placés dans la même classe; on voudrait avoir les molybdates ensemble; on ne voudrait pas séparer la cinchonine de ses sels. Que l'on répartisse les acétates parmi les sels de potassium, de sodium, d'ammonium, ou qu'on les réunisse dans la même classe, on y tient peu, car l'acide acétique ne coûte pas cher; mais s'agit-il des picrates, on ne veut plus les disséminer.

Après avoir réuni ce que les chimistes séparent, je vais maintenant séparer ce qu'ils réunissent.

Les acides anhydres et les acides hydratés sont toujours confondus et employés, théoriquement au moins, l'un pour l'autre. Cependant ces corps n'ont aucune analogie; dans aucune circonstance ils ne se comportent de la même manière; leurs fonctions sont entièrement différentes. Prenons l'acide sulfurique anhydre et le sulfate d'hydrogène comme exemple. Le premier ne se combine pas avec les métaux, le second s'y combine en dégageant de l'hydrogène; le premier peut s'unir directement aux oxydes, le second donne lieu à une double décomposition. Le premier ne décompose pas les chlorures, et se combine avec quelques-uns d'entre eux; le second les décompose. Le premier ne donne pas de sulfate d'ammonium avec le carbonate anhydre d'ammoniaque; le second en donne. Le premier forme avec les alcaloïdes des

amides ou des acides amidés ; le second donne naissance à des sels. Le premier se combine avec le chlorure d'ammonium ; le second le décompose. Le premier agit d'une certaine façon sur les alcools, les amides, les carbures d'hydrogène ; le second agit d'une autre. Que l'on poursuive le parallèle aussi loin que l'on voudra, dans aucune circonstance il n'y aura d'analogie entre les réactions. Si l'on citait, contre cette manière de voir, la décomposition du carbonate de potasse par l'acide anhydre ou hydraté, je demanderais si l'action de l'oxamide sur la potasse est la même que celle de l'oxalate d'ammoniaque sur cette même base, et si l'on veut toujours faire abstraction, à cause de son bas prix, de l'eau qui s'ajoute ou s'élimine.

Les acides anhydres et hydratés n'ont donc aucune analogie, et ils doivent être placés dans deux classes parfaitement distinctes. Cependant ce n'est pas sans motifs que les chimistes les réunissent, et ces corps ne sont pas sans avoir quelque chose de commun. Cela est vrai, mais les rapports qu'ils ont entre eux sont de même ordre que ceux qui existent entre le sulfure de cuivre et son sulfate, entre l'acide sulfurique et le soufre, entre l'acide anhydre et le sulfate de potasse, entre une molécule intégrante et ses molécules constituantes ; mais rien de plus. Ces rapports n'ont rien de commun avec ceux que l'on remarque entre le soufre, le sélénium et le tellure ; entre les acides sulfureux et sélénieux ; entre le sulfate de potasse et celui de soude. Le rapport qui réunit les premiers, c'est la présence du soufre ; le rapport qui lie les seconds, c'est la similitude des fonctions.

Les acides sulfurique anhydre et hydraté ont ceci de commun, c'est qu'ils renferment l'un et l'autre du soufre et de l'oxygène. Quant aux analogies de fonctions, ils n'en présentent pas.

DEUXIÈME PARTIE.

NOMBRES PAIRS ET DIVISIBILITÉ DES ATOMES.

PREMIÈRE SECTION.

NOMBRES PAIRS.

SUR LES NOMBRES PAIRS D'ATOMES.

Après avoir fait la critique du système chimique qui est généralement suivi, je vais exposer les principaux faits qui servent de base à celui que je propose.

J'appelle *atomes* les équivalents de M. Gerhardt, ou, ce qui revient au même, les atomes de Berzelius, moins ceux des métaux qui seront dédoublés. Ainsi j'écrirai OH^2, OK^2, Cl^2H^2, Cl^2K^2, $N^2O^6H^2$, $N^2O^6K^2$. Afin d'éviter toute hypothèse, je n'attacherai à ce mot *atome* que l'idée qui appartient aux *nombres proportionnels*.

J'appelle *molécules* ou *atomes* les équivalents ou les atomes des corps composés, tels qu'ils sont admis par presque tous les chimistes, sauf à y faire quelques changements plus tard.

PREMIÈRE PROPOSITION (faite par M. Gerhardt).

Dans toute substance organique, le nombre des atomes de chaque corps simple est pair.

A cette proposition j'ajoute la suivante :

DEUXIÈME PROPOSITION.

Dans toute substance minérale et organique, le nombre des atomes de chaque corps simple est pair, et, de plus, la somme des atomes de l'hydrogène des métaux, du

chlore et de ses analogues, *de l'azote et de ses analogues*, *est un multiple de 4.*

Ces deux propositions peuvent se réduire à une seule ; mais, pour cela, il est nécessaire de faire une classification dans les corps simples. Je les partage en deux catégories :

Première.	Oxygène ;	carbone ;	
	Soufre ;	silicium.	
	Sélénium ;		
	Tellure ;		
Deuxième.	Hydrogène ;	fluor ;	azote ;
	Métaux ;	chlore ;	phosphore ;
		brome ;	arsenic ;
		iode ;	antimoine.

J'appelle *monades* ceux de la première catégorie, et *dyades* ceux de la seconde.

On remarquera que les dyades, excepté les métaux, n'entrent, selon la notation de Berzelius, dans les combinaisons que par atomes doubles. Si l'on divise en deux les atomes des métaux, on verra que j'appelle monades les atomes simples de Berzelius, moins ceux des métaux, et dyades les atomes doubles, plus ceux des métaux.

Je remplace maintenant les propositions précédentes par la suivante :

Dans toutes les molécules des substances minérales et organiques, les monades et les dyades offrent un nombre pair, et la somme des dyades est un multiple de 4.

Voici quelques exemples à l'appui de cette proposition (je mets les dyades entre parenthèses) :

Acide formique.....	$C^2O^4(H^4)$;
Aldéhyde.....	$C^4O^2(H^8)$;
Alcool.....	$C^4O^2(H^{12})$;
Acide nitrique.....	$O^6(N^2H^2)$;
Acide cyanhydrique.....	$C^2(N^2H^2)$;
Cyanhydrate d'ammoniaque ..	$C^2(N^2H^6)$;
Chlorate de potasse.	$O^6(Cl^2K^2)$.

A une si singulière proposition les objections s'offrent en foule; ainsi les corps les mieux connus, comme l'eau, les acides sulfureux, sulfurique, carbonique, oxalique, etc., ont une composition qui ne s'accorde pas avec elle.

Quoi qu'il en soit, divisons les corps composés en deux séries : mettons dans la première ceux qui confirment la proposition, et dans la seconde, ceux qui lui sont contraires.

Première série.

Acide fluorhydrique	(Fl^2H^2);
Acide chlorhydrique	(Cl^2H^2);
Hypochlorites	$O^2(Cl^2M^2)$;
Chlorites	$O^4(Cl^2M^2)$;
Chlorates	$O^6(Cl^2M^2)$;
Perchlorates	$O^8(Cl^2M^2)$;
Acide nitrique	$O^6(N^2H^2)$;
Ammoniaque	(H^6N^2);
Nitrate d'ammoniaque	$O^6(H^8N^4)$;
Hydrogène phosphoré	(H^6Ph^2);
Acide formique	$C^2O^4(H^4)$;
Acide cyanhydrique	$C^2(H^2N^2)$;
Gaz des marais	$C^2(H^8)$;
Chloroforme	$C^2(H^2Cl^6)$;
Acide acétique	$C^4O^4(H^8)$;
Perchlorure de carbone	$C^4(Cl^{12})$;
Acide propionique	$C^6O^4(H^{12})$;
Butyrène	$C^8(H^{16})$;
Butyramide	$C^8O^2(H^{18}N^2)$;
Nitryle butyrique	$C^8(H^{14}N^2)$;
Aldéhyde butyrique	$C^8O^2(H^{16})$;
Butyramine	$C^8(H^{22}N^2)$;
Benzamide	$C^{14}O^2(H^{14}N^2)$;
Nitrobenzamide	$C^{14}O^6(H^{12}N^4)$;
Acide picrique	$C^{12}O^{14}(H^6N^6)$.

Deuxième série.

Eau	$O(H^2)$;
Hydrogène sulfuré	$S(H^2)$;
Acide sulfureux anhydre	SO^2;
Acide sulfurique anhydre	SO^3;
Acide nitrique anhydre	$O^5(N^2)$;
Acide phosphorique anhydre	$O^5(P^2)$;
Acide carbonique anhydre	CO^2;
Carbonates	$CO^2(M^2)$;
Carbamide	$CO^2(H^4N^2)$;
Cyanogène	$C^2(N^2)$;
Acide oxalique	$C^2O^4(H^2)$;
Acide acétique anhydre	$C^4O^3(H^6)$;
Oxamide	$C^2O^2(H^4N^2)$;
Oxalate méthylique	$C^4O^4(H^6)$;
Acide tartrique	$C^4O^6(H^6)$;
Acide itaconique	$C^5O^5(H^6)$;
Acide camphorique anhydre	$C^{10}O^5(H^{14})$;
Cacodyle	$C^4(H^{12}As^2)$;
Éthyle	$C^4(H^{10})$;
Amyle	$C^{10}(H^{22})$;
Flavine	$C^{13}O(H^{12}N^2)$;
Benzone	$C^{13}O(H^{10})$;
Éther	$C^4O(H^{10})$;
Acide phtalique	$C^8O^4(H^6)$.

A ces deux séries j'ajouterai encore les deux suivantes, qui ne s'accordent pas avec nos propositions.

L'une renferme des corps cristallisables ou susceptibles d'être purifiés, et dont les analyses sont antérieures à l'époque à laquelle nous avons émis nos propositions.

La dernière série renferme des corps impurs ou incristallisables.

Troisième série.

Acide stéarique.....	$C^{68} O^{7} (H^{136})$;
Sucre de gélatine.....	$C^{6} O^{7} (H^{10} N^{4})$;
Acide nitrosaccharique.....	$C^{8} O^{10} (H^{22} N^{8})$;
Quinone.....	$C^{25} O^{8} (H^{16})$;
Furfuramide.....	$C^{15} O^{3} (H^{12} N^{2})$;
Essence d'estragon.....	$C^{32} O^{3} (H^{46})$;
Acide anisique.....	$C^{16} O^{6} (H^{14})$;
Acide nitranisique.....	$C^{16} O^{10} (H^{12} N^{2})$;
Orcine.....	$C^{16} O (H^{22})$;
Acide amylosulfurique.....	$C^{10} S^{2} O^{6} (H^{32} N^{2})$.
Acide oléique.....	
Chlorisatine.....	

Quatrième série.

Protéine.....	$C^{18} O^{15} (H^{74} N^{12})$;
Chondrine.....	$C^{16} O^{7} (H^{20} N^{4})$;
Pectine.....	$C^{28} O^{24} (H^{42})$;
Émulsine.....	$C^{7} O^{11} (H^{16} N^{2})$;
Fibroïne	$C^{39} O^{17} (H^{62} N^{12})$;
Acide crénique.....	$C^{7} O^{6} (H^{10} N)$;
Acide apocrénique	$C^{7} O^{5} (H^{14} N^{3})$;
Acide glucique.....	$C^{24} O^{15} (H^{30})$;
Sulfide mélénique.....	$C^{7} S^{6} (H^{8} N^{6})$;
Sulfide xanthénique.....	$C^{3} S^{2} (H^{4} N^{4})$;
Sulfide phaïénique.....	$C^{8} S^{4} (H^{10} N^{12})$;
Thébaïne.....	$C^{25} O (H^{28} N^{2})$;
Sabadilline.....	$C^{20} O^{6} (H^{28} N^{2})$.

Je laisse de côté, pour un moment, ces deux dernières séries, pour ne m'attacher qu'aux deux premières; et je vais, dans une suite de remarques, signaler les différences profondes qui existent entre les corps de la première et ceux de la seconde.

REMARQUES.

I. — Sur les volumes.

Le nombre des corps de la première série est peut être vingt fois plus grand que celui des corps de la deuxième. Mais laissons cette remarque de côté, pour nous attacher à la suivante, qui a été faite par M. Gerhardt, et qui mérite toute notre attention.

Les corps de la première série sont représentés par 4 volumes ; les corps de la deuxième le sont par 2 volumes.

Une pareille coïncidence entre les nombres pairs ou impairs et les volumes ne peut être due au hasard. Ainsi, lorsque nous découvrons un corps dont les monades sont impaires, ou dont la somme des dyades n'est pas un multiple de 4, nous pouvons dire d'avance que sa molécule sera représentée par 2 volumes.

Cependant il y a une légère modification à introduire dans cette remarque ; j'y reviendrai plus loin.

II. — Sur le volume des éthers.

Les acides de la première série donnent des éthers à 4 volumes, et les acides de la deuxième des éthers à 2 volumes (Gerhardt).

Je ne connais aucune exception à cette règle.

Il ne faut pas oublier que j'appelle acides les sels d'hydrogène, et que, par conséquent, la remarque précédente ne s'applique pas aux acides nitrique et acétique anhydres qui sont inscrits dans le second tableau.

III. — Sur les sels acides.

En général, les acides de la première série ne donnent pas de sels acides, tandis que tous ceux de la deuxième en donnent facilement.

Ainsi, l'on ne connaît pas un seul nitrate, nitrite, chlo-

rate, chlorure, bromure acide. Ce n'est qu'avec difficulté qu'on a pu obtenir, dans les acides concentrés, un ou deux acétates ou formiates acides et fort peu stables. On pourrait encore citer un fort petit nombre de sels acides, comme l'iodate acide de potasse; mais il y aurait diverses observations à faire sur ce sujet, qui trouveront leur place ailleurs.

On sait, au contraire, que presque tous les sulfites, sulfates, carbonates, borates, chromates, oxalates, tartrates, alloxanates, etc., peuvent s'obtenir à l'état de sels acides.

IV. — Sur les sels doubles.

En général, les acides de la première série ne donnent pas de sels doubles (1 sur 100 peut-être), *tandis que ceux de la deuxième en donnent facilement, et en très-grand nombre.*

Il faut toutefois en excepter les sels les plus simples de la chimie, les fluorures, chlorures, bromures, iodures et cyanures, qui donnent, au contraire, facilement des sels doubles.

V. — Sur les hybrides.

J'appelle hybrides les sels doubles, triples, quadruples, etc., dont les bases sont réunies en toutes proportions, comme dans les grenats, les épidots, certains carbonates, phosphates, silicates, oxydes, sulfures, etc.

Les acides de la première série ne donnent pas d'hybrides; on n'a rencontré ceux-ci que dans les corps de la deuxième série.

VI. — Sur le nombre des éthers.

Les acides de la première série n'ont qu'un éther, ceux de la deuxième en ont deux.

Ainsi il n'y a qu'un éther nitreux, nitrique, hydrochlorique, formique, acétique, etc.; tandis qu'il y a deux éthers sulfhydrique, sulfurique, carbonique, oxalique, etc.

VII. — Sur les acides alcoolidés.

Les acides de la première série ne donnent pas d'acides alcoolidés, les acides de la deuxième en donnent (Gerhardt).

Ainsi l'on ne connaît pas les acides nitro, chlorhydro, formio, acéto... méthylique, vinique ou amylique ; tandis que les acides sulfhydro, sulfo, phospho, carbo, oxalo, succino... méthylique, vinique, amylique existent.

VIII. — Sur le nombre des amides.

Les acides de la première série sont susceptibles de donner deux espèces d'amides, tandis que ceux de la deuxième peuvent en donner quatre.

Ainsi, les premiers forment des amides et des imides ou nitryles, comme l'acétamide et l'acétonitryle, la benzamide et le benzonitryle. L'acide oxalique, qui appartient à la deuxième série, donne de l'oxamide, de l'acide oxamique, du cyanogène et de l'oximide (1). Il serait plus exact de dire que : *Les acides de la première série ne donnent que des amides qui correspondent aux sels neutres, tandis que les acides de la deuxième peuvent former des amides qui correspondent aux sels neutres et aux sels acides.*

IX. — Sur les acides amidés.

Les acides de la deuxième série donnent seuls des acides amidés.

On ne connaît ni acides nitramique, chloramique, ni acides formiamique, acétamique, benzamique, etc. ; tandis qu'il existe des acides sulfamique, phosphamique, carbamique, oxamique, phtalamique, etc.

---

(1) Je pense que l'acide leucoturique n'est autre chose que l'oximide. Au reste, on connaît l'oximide mélanilique.

X. — Sur les éthers doubles.

Les acides de la deuxième série donnent seuls des éthers doubles.

Il n'y a pas de nitrate, de chlorure, de formiate ou d'acétate doubles de méthyle et d'éthyle; tandis que l'on connaît l'oxyde double, le carbonate double, le xanthate double, l'oxalate double de méthyle et d'éthyle.

XI. — Sur les amides doubles.

Les acides de la deuxième série donnent seuls des amides doubles.

Comme exemple, je citerai la carbamide anilo-ammonique, la carbamide ammonio-éthylaminique, l'oxamide anilo-ammonique.

XII. — Sur les éthéramides.

Les acides de la deuxième série donnent seuls des corps qu'on peut considérer comme des combinaisons doubles d'amides et d'éthers.

Tels sont l'uréthane, l'oxaméthane, la sulfaméthane, la xanthogénamide, l'allophanate de méthyle, etc.

XIII. — Sur les acides copulés.

Les acides copulés, conjugués, complexes, ne proviennent que des acides de la deuxième série et ils appartiennent tous à la première.

Tels sont les acides sulfobenzidique, sulfophénique, sulfamique, oxalovinique, carbamique, etc.

XIV. — Sur les anhydrides.

Les anhydrides de la deuxième série s'obtiennent presque tous directement en enlevant l'eau à l'acide hydraté, soit par la chaleur, soit par des corps avides d'eau; tandis

que les acides anhydres de la première série ne s'obtiennent que par des moyens indirects.

Ainsi, l'on obtient directement les anhydrides sulfureux, sulfurique, arsénieux, arsénique, carbonique, borique, silicique, chromique, tungstique, molybdique,..., tartrique, camphorique, succinique, phtalique, etc.; tandis que ce n'est que par des moyens indirects qu'on parvient à préparer les acides nitrique, acétique, benzoïque, etc. Cependant l'acide iodique anhydre s'obtient directement avec l'acide hydraté.

De plus, *les anhydrides de la deuxième série donnent avec le gaz ammoniac des acides amidés; tandis que les acides anhydres de la première ne forment que des amides.*

XV. — Sur les anhydrosels.

Les acides de la deuxième série ont seuls donné des sels acides anhydres dans le genre du bichromate et du bisulfate anhydres de potasse.

On ne pourrait pas citer un seul exemple authentique de sels semblables obtenus, en présence de l'eau, par les acides de la première série (1). En considérant que l'acide sulfurique anhydre peut se combiner avec plusieurs espèces de sels *secs* comme les chlorures, il serait possible aussi que des acides anhydres de la première série donnassent des combinaisons analogues.

XVI. — Sur les parasels.

Jusqu'à ce jour les acides de la deuxième série ont seuls donné des parasels dans le genre des para, méta, pyro... phosphates.

---

(1) Il faut encore faire une exception pour l'acide iodique. Ce composé présente diverses particularités qui ne sont pas encore expliquées; ses sels sont peu connus et l'on n'est pas d'accord sur leur composition.

Ainsi, l'on connaît les acides para, méta, iso, poly... phosphoriques, stanniques, telluriques, titaniques, antimoniques, tungstiques, tartriques, citriques, maliques, etc. (1).

XVII. — Sur le nombre des atomes d'eau dans les sels.

En général, le nombre des atomes d'eau dans les sels des acides de la première série est pair, *tandis que dans la deuxième série ce nombre est pair ou impair.*

Ainsi, tous les chlorures, chlorates, nitrates, formiates, acétates, renferment 1, 2, 3, 4,... fois H^4O^2, et rarement $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$ et $\frac{5}{2}$ de H^4O^2. Les sels simples de la deuxième série renferment 1, 2, 3, 4,... fois H^2O, et très-rarement $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$ et $\frac{5}{2}$ de H^2O. Je reviendrai plus loin sur ce sujet, ainsi que sur le nombre des atomes d'eau des sels acides, doubles et basiques.

XVIII. — Sur la solubilité des sels.

Toutes choses étant analogues, autant que possible, on peut dire, en général, que les sels des acides de la première série sont solubles, tandis que ceux de la seconde sont insolubles.

Ainsi tous les nitrites, nitrates, chlorites, chlorates, perchlorates, bromates, formiates, acétates, tous les sels amidés, alcoolidés, copulés, presque tous les chlorures, bromures, iodures, fluorures, sont solubles; tandis que presque tous les oxydes, sulfures, sulfites, phosphites, phosphates, arsénites, arséniates, chromates, tungstates, etc., borates, silicates, carbonates, oxalates, tartrates, etc., sont insolubles.

(1) On pourrait citer les acides hydroléique, métaoléique et métamargarique comme contraires à cette remarque; mais il est certain que les formules qui ont été attribuées à ces acides ne sont pas exactes.

Il est évident que la composition élémentaire doit exercer une grande influence sur la solubilité, et par conséquent annuler, dans certains cas, la remarque que je viens de faire. Ainsi, l'on sait que le carbone et l'hydrogène, en augmentant dans les composés neutres, alcalins ou acides, en diminuent la solubilité. Aussi passe-t-on des formiates et des acétates, qui sont très-solubles, aux propionates, qui le sont moins; puis, en remontant l'échelle, aux caprates, aux cétates, aux margarates, etc., qui sont tout à fait insolubles, quoique appartenant à la première série.

XIX. — Sur la volatilité.

En général, les acides (il s'agit toujours des acides hydratés) *de la première série sont plus volatils que ceux de la seconde; et la plupart de ceux-ci ne se laissent pas distiller sans décomposition.*

Ainsi les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, fluorhydrique, nitrique, perchlorique, formique, acétique, propionique, margarique, benzoïque, etc., sont volatils (les acides chlorique, iodique ne le sont pas, mais cela tient à une autre raison); tandis que les acides sulfurique (bout à une haute température), hyposulfureux, sulfureux, chromique, tungstique, etc., arsénieux, arsénique, phosphorique, borique, silicique, carbonique, oxalique, tartrique, succinique, phtalique, malique, citrique, gallique, etc., ne sont pas volatils.

Il est vrai que dans la première série se trouvent un grand nombre d'acides qui ne peuvent distiller sans décomposition, ce sont les acides copulés; mais il faut remarquer que tous ces corps sont des combinaisons d'acides de la seconde série.

S'il était possible de choisir des corps à composition presque identique, on verrait encore que les corps de la seconde série sont moins volatils que ceux de la première.

Ainsi, si nous comparons

L'éther formique.....	$C^6O^4H^{12}$,
à l'éther oxalique.....	$C^6O^4H^{10}$;
L'éther acétique.....	$C^8O^4H^{16}$,
à l'éther succinique.....	$C^8O^4H^{14}$;
L'acide benzoïque.....	$C^{14}O^4H^{12}$,
à la benzone.....	$C^{13}OH^{10}$;

nous verrons que les premières combinaisons sont bien plus volatiles que les secondes. Il semble cependant que la benzone, qui est de l'acide benzoïque moins CO^2 et H^2O, devrait être beaucoup plus volatile que lui.

XX. — Sur l'eau, l'acide carbonique et le chlore.

Lorsqu'on met en équation la réaction du chlore, du brome, etc., sur un des corps de la première série, il faut toujours employer 4 Cl, 4 B ou un multiple. Pour la seconde série, il ne faut que 2 Cl ou un multiple (Laurent). Lorsqu'on met en équation les réactions des corps de la première série, on voit, dans les $\frac{19}{20}$ des cas, que les quantités d'eau, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, qui sont absorbées ou dégagées, sont représentées par H^4O^2, C^2O^4 et C^2O^2 ou un multiple; tandis que, dans toutes les équations de la seconde série, c'est H^2O, CO^2 et CO, ou un multiple (Gerhardt).

Préparation

de la liqueur des Hollandais.	$C^4H^8 + Cl^4$;
du perchlorure de carbone..	$C^4H^8 + Cl^{20} = C^2Cl^{12} + H^8Cl^8$;
de l'acide chloracétique. ...	$C^4H^8O^4 + Cl^{12} = C^2H^2Cl^6O^4 + H^6Cl^6$.

Décomposition

de l'acide formique.....	$C^2O^4H^4 = C^2O^2 + H^4O^2$;
de l'acide acétique..... .	$2\,C^4H^8O^4 = C^2O^4 + H^4O^2 + C^8H^{12}O^2$.

On a, au contraire, dans la décomposition

de l'acide oxalique..... $C^2O^4H^2 = CO + CO^2 + H^2O$;
d'un carbonate par le chlore. $CO^3M^2 + Cl^2 = CO^2 + Cl^2M^2 + O$.

XXI. — Sur les corps de la troisième série.

J'ai rangé dans cette série les corps dont les formules ne s'accordaient pas avec nos propositions à l'époque où nous les avons émises, et qui ne possèdent aucune des propriétés que je viens de signaler dans les composés de la deuxième série. Ainsi l'acide anisique, par exemple, dont les dyades ne sont pas divisibles par 4, ne donne ni anhydride, ni sels doubles ou acides; il n'a qu'un éther; il ne forme ni acide amidé, ni acide alcoolidé; son éther est représenté par 4 volumes, etc. Cette troisième série pouvait alors comprendre la dixième partie des corps connus; cependant nous n'avons pas hésité, M. Gerhardt et moi, à déclarer que toutes leurs formules devaient être inexactes. Plus tard, il a été démontré qu'il fallait les remplacer par d'autres formules qui s'accordent maintenant avec nos propositions. Si celles-ci eussent été fausses, il y avait dix mille à parier contre un que toutes ces formules ne pouvaient être entachées d'erreurs, et que les corrections ne viendraient pas toutes précisément donner gain de cause à notre manière de voir.

XXII. — Sur les corps de la quatrième série.

Les composés de cette série sont incristallisables; on ne sait s'il est possible de les purifier : la plupart d'entre eux renferment du soufre ou du phosphore, et l'on ignore si ceux-ci font partie de la molécule chimique, ou s'ils font partie d'un autre composé qui s'y trouverait à l'état de mélange; en tous cas, leur composition paraît être très-com-

plexe. Il est digne de remarque que, sur les deux ou trois cents formules de ces corps, il n'y en a peut-être pas dix dont les monades soient paires, et la somme des dyades divisible par 4. C'est ce que le hasard donnerait, si aucune loi ne présidait au nombre des atomes des corps composés. Si l'on voulait construire des formules, en tirant au hasard des nombres pairs ou impairs pour le carbone et pour l'oxygène, et des nombres pairs pour l'hydrogène et l'azote, sur seize formules, une seule aurait ses monades en nombre pair, et la somme de ses dyades divisible par 4.

Nous allons voir, dans un instant, que les composés de la deuxième série satisfont à notre proposition ; or, si nous prenons tous les corps connus, purs ou impurs, nous trouverons que leurs formules offrent précisément le contraire de ce que le hasard donnerait, c'est-à-dire qu'il n'y a pas la seizième partie des corps dont les monades soient impaires, ou dont la somme des dyades ne soit pas divisible par 4 ; et, de plus, que ce seizième renferme exclusivement les corps impurs et incristallisables, ou bien des corps mal connus, comme la thébaïne, la sabadilline, etc.

XXIII. — Sur les corps hypothétiques.

Tous les corps hypothétiques dont les chimistes admettent l'existence dans les combinaisons, comme le formyle, l'acétyle, l'éthyle, le benzoïle, etc., sont contraires à notre proposition. Pas un seul ne la confirme, et cela doit être ; nous verrons plus tard pourquoi.

La plupart des remarques précédentes n'ont été faites que sur les acides, mais on peut dire qu'elles s'appliquent aussi à presque tous les corps neutres, car l'oxamide, l'éther oxalique, le cyanogène et l'oxaméthane, par exemple, sont des combinaisons qui appartiennent à l'acide oxalique.

Quant au cacodyle, à l'éthyle, à la caprone, à la benzone, j'y reviendrai plus tard.

12°. Par la duplication des formules, les composés des deux séries donnent alors, dans toutes leurs réactions, H^4O^2, C^2O^2, C^2O^4, Cl^4 ou des multiples.

13°. On conçoit enfin pourquoi, en général, les corps de la seconde série sont moins volatils que ceux de la première, car ils renferment maintenant un nombre double d'atomes. Ainsi, en comparant

L'acide benzoïque..... $C^{14}H^{12}O^4$,
à la benzone..... $C^{13}H^{10}O$,

nous nous étonnions de voir celle-ci si peu volatile; mais notre étonnement cesse en écrivant ces deux corps ainsi :

Azide benzoïque..... $C^{14}H^{12}O^4$,
Benzone..... ..... $C^{26}H^{20}O^2$.

Nous savons donc enfin ce que c'est qu'un acide bibasique.

Pour Berzelius, un acide est bibasique à cause de l'indivisibilité de sa formule : tel est, par exemple, l'acide pyrophosphorique $P^2O^5 + 2H^2O$. J'ai fait voir précédemment qu'en prenant d'autres nombres pour les atomes, on pouvait changer la basicité des acides.

Pour M. Liebig, un acide est bibasique lorsqu'il peut former des sels doubles avec certains métaux. M. Liebig était dans la bonne voie, mais il s'est arrêté en chemin. Ainsi il considère les acides tartrique et alloxanique comme bibasiques, parce qu'ils peuvent former certains tartrates et certains alloxanates doubles. La définition est incertaine, car la nature des sels doubles, qui rendent un acide bibasique, n'est pas indiquée d'une manière précise; cela, d'ailleurs, est impossible.

Pour M. Gerhardt, un acide est bibasique lorsqu'il forme des sels acides et des sels doubles, peu importe avec quelle base. Ainsi, pour lui, les acides sulfureux, sulfurique, carbonique, oxalique, etc., sont bibasiques.

Mais, comme ce caractère n'est pas absolu, attendu qu'on rencontre çà et là des acides monobasiques qui donnent quelques sels doubles ou acides, M. Gerhardt y ajoute le suivant : Les acides bibasiques donnent des éthers à 2 volumes; ainsi, l'éther oxalique, dans la notation ordinaire, correspond à 2 volumes.

Le caractère que M. Liebig attribue aux acides bibasiques appartient, au plus haut degré, aux acides sulfureux, sulfurique, carbonique et oxalique. Cependant M. Liebig ne considère pas ces acides comme bibasiques. Tous les chimistes (même ceux qui n'admettent que les équivalents!) ont adopté l'opinion de M. Liebig. M. Gerhardt leur demande, depuis longtemps, pourquoi ils considèrent les acides tartrique, malique, alloxanique, urique, etc., comme bibasiques, tandis qu'ils ne voient, dans l'acide sulfurique, qu'un acide monobasique. M. Gerhardt n'a pas encore obtenu de réponse; cependant elle est facile à faire : *Un acide est ou n'est pas bibasique, suivant l'autorité dont jouit le chimiste qui le considère comme tel.*

Aux caractères donnés par M. Gerhardt, j'ajoute les suivants : Les acides bibasiques peuvent donner deux éthers, quatre amides, un acide alcoolidé, un acide amidé, un anhydride, directement, des sels à 1, 2, 3, 4,..., molécules d'eau, des para-méta-acides, etc.

Ainsi, pour nous, la basicité des acides ne dépend pas uniquement, comme le veut Berzelius, de l'indivisibilité de leurs formules, mais de leurs propriétés. Pour MM. Berzelius, Liebig et pour tous les chimistes, l'acide stéarique $C^{68}H^{132}O^6 + 2H^2O$ est bibasique à cause de l'indivisibilité de sa formule, tandis que l'acide margarique $C^{34}H^{66}O^3 + H^2O$ est monobasique.

Pour M. Gerhardt et pour moi, si ce dernier est monobasique, le premier l'est certainement aussi. Il est impossible de rencontrer deux corps qui se ressemblent autant que ces deux acides; on n'a qu'un point de fusion, une différence

de quelques degrés pour les distinguer; leurs sels, leurs éthers sont presque identiques. Enfin, l'acide stéarique ne possède aucun des caractères des acides bibasiques. Nous n'hésitons donc nullement à le considérer comme monobasique, et, par conséquent, à déclarer d'une manière positive que sa formule est inexacte.

Personne ne peut manquer d'être frappé de toutes les remarques que je viens de faire, personne ne peut se refuser à en admettre la conséquence, savoir qu'il faut doubler les formules de la seconde série. Cependant, on éprouvera sans doute de la répugnance à compliquer ainsi toutes ces formules, on refusera de représenter l'acide sulfurique par $S^2 O^8 H^4$.

Je conçois cette répugnance; mais il faut être logique, et par conséquent, suivre M. Gerhardt qui propose de laisser intactes les formules ordinaires de la seconde série, et de simplifier toutes celles de la première en les divisant par 2. Nous arrivons ainsi à un résultat qui, au fond, est le même; seulement, au lieu de représenter tous les corps par 4 volumes, nous les représentons par 2 volumes. Les acides de la première série sont monobasiques; ceux de la seconde restent bibasiques. Par exemple, le nitrate de potasse, en devenant $NO^3 K$, reste monobasique; et le sulfate de potasse, en devenant $SO^4 K^2$, reste bibasique.

Non-seulement les $\frac{19}{20}$ des formules, celles de la première série, se trouvent ainsi simplifiées, mais il en est de même d'un grand nombre de formules de la seconde série. Ainsi, l'on représente ordinairement l'acide sulfovinique par $SO^4 Et^2 + SO^4 H^2$. Cette formule devient, dans la notation à 2 volumes, $SO^4 EtH$. Le bisulfate de potasse $SO^4 K^2 + SO^4 H^2$ devient $SO^4 KH$.

Enfin, cette remarque que nous avons faite sur les molécules d'eau, qui se trouvent toujours en nombre pair, s'explique facilement; car, en divisant les formules par 2, le nombre des molécules suit la progression ordinaire

1, 2, 3, 4,.... On conçoit de même pourquoi, dans les réactions, on voyait toujours apparaître C^2O^4, C^2O^2, Cl^4, H^4O^2.

Par suite de cette nouvelle convention, notre proposition fondamentale peut se simplifier et recevoir la forme suivante :

Dans les corps composés, les monades et les dyades offrent un nombre pair ou impair, mais la somme des dyades est un nombre pair.

Ou tout simplement :

La somme des dyades est un nombre pair.

Ainsi, la loi de M. Gerhardt : que tous les corps offrent un nombre pair d'atomes, n'existe plus; mais elle se trouve remplacée par un avantage équivalent, la simplification de toutes les formules.

Les formules ainsi simplifiées, nous les appellerons *unitaires,* par opposition aux formules dualistiques, car il devient impossible, dans la notation unitaire, de représenter la formule des acides monobasiques par de l'eau plus l'acide anhydre. En effet, nous écrivons maintenant :

Eau.....	H^2O;
Acide nitrique.....	NO^2H;
Acide chloracétique....	$C^2Cl^2O^2H$.

Les acides nitrique et chloracétique, qui n'ont qu'un H, ne peuvent donc pas renfermer H^2O.

Comme désormais je n'emploierai plus que la notation de M. Gerhardt par 2 volumes, je dois bien faire remarquer la différence qu'il y a entre elle et celle de Berzelius.

Pour les corps simples, M. Gerhardt emploie les atomes de Berzelius, excepté ceux des métaux qui sont dédoublés.

Pour les corps composés, il dédouble toutes les formules de Berzelius.

Il est évident que, dans les deux notations, la formule de l'acide sulfurique reste la même, c'est-à-dire qu'il n'y a

aucun changement à faire aux acides bibasiques qui n'étaient pas considérés comme tels par Berzelius.

J'ai dit plus haut que M. Gerhardt considère ses atomes soit comme des volumes, soit comme des équivalents. Ainsi, pour lui, 1 volume d'hydrogène ou 1 volume de chlore est l'équivalent de 1 volume d'oxygène.

L'expérience nous démontre à chaque instant que 1 volume d'hydrogène, dans un corps composé, peut être remplacé par 1 volume de chlore ou par 1 volume de brome. L'expérience nous démontre également que le nouveau corps chloré ou bromé est analogue au composé primitif, et que, par conséquent, 1 volume d'hydrogène est bien l'*équivalent* de 1 volume de chlore ou de brome.

Mais l'expérience nous fait défaut, au moins dans les substances organiques, lorsque nous voulons savoir si 1 volume d'hydrogène ou de chlore est ou non l'équivalent de 1 volume d'oxygène. Je ne connais pas de corps dans lequel on puisse opérer une véritable substitution de l'oxygène par l'hydrogène ou par le chlore. (*Voy. l'article* SUBSTITUTION.)

On pourrait bien citer la conversion de l'alcool en acide acétique,

$$C^2 H^6 O + O^2 =$$
$$C^2 H^4 O^2 + H^2 O,$$

pour prouver que 1 volume d'oxygène se substitue à 2 volumes d'hydrogène, et que, par conséquent, 1 volume d'oxygène est l'équivalent de 2 volumes d'hydrogène; mais quel rapport y a-t-il entre l'alcool et l'acide acétique? Et d'ailleurs, il n'y a pas substitution ou remplacement immédiat d'un de ces corps par l'autre, car l'alcool perd d'abord de l'hydrogène sans substitution, en donnant de l'aldéhyde; celui-ci absorbe ensuite de l'oxygène, en donnant de l'acide acétique.

Si, parce que l'oxyde de barium échange 1 volume d'oxygène contre 2 volumes de chlore, on voulait en conclure que

1 volume d'oxygène est l'équivalent de 2 volumes de chlore, on pourrait soutenir, avec plus de raison, que 1 volume d'oxygène est l'équivalent de 1 volume de chlore, attendu que le peroxyde de barium cède tout son oxygène contre son volume de chlore, et que le chlorure de barium neutre, ainsi formé, a plus d'analogie avec le peroxyde neutre qu'avec l'oxyde basique.

Cependant, en voyant qu'il est impossible, dans les substances organiques, de remplacer 1 volume d'hydrogène ou de chlore par 1 volume d'oxygène (1), et que, si certains composés peuvent être considérés comme des oxydes dont l'oxygène serait remplacé par du chlore, c'est toujours 1 volume de l'un qui est remplacé par 2 volumes de l'autre (exemple : liqueur des Hollandais $C^2 H^4 + Cl^2$ et aldéhyde $C^2 H^4 + O$), on est naturellement conduit à adopter l'opinion ordinaire qui consiste à considérer 1 volume d'oxygène comme l'équivalent (en poids) de 2 volumes de chlore ou d'hydrogène.

Il y a là une difficulté que je vais essayer de résoudre; mais, pour cela, je suis obligé de restituer momentanément aux mots *atome* et *molécule* leur acception ordinaire.

Les chimistes ignorent si la molécule de l'acide chlorhydrique est Cl H, ou $Cl^2 H^2$, ou $Cl^3 H^3$, etc.; mais ils se croient en droit d'affirmer que si la molécule d'acide nitrique renferme $NO^3 H$, celle de l'acide chlorhydrique doit contenir Cl H; que, par conséquent, la formule de l'acide cyanhydrique est CN H, celle du cyanogène CN, celle du chlore Cl, celle de l'hydrogène H. Quoique ceci soit admis sans contestation par tout le monde, je vais démontrer que les

(1) On pourrait citer comme exemple de remplacement de 1 volume de H par 1 volume de O, la transformation de carbures d'hydrogène nitrés en alcaloïdes par l'hydrogène sulfuré; par exemple, la benzine nitrée $C^6 H^5 N (O^2)$, qui donne de l'aniline $C^6 H^5 N (H^2)$. Mais ce sont 2 volumes d'hydrogène qui sont remplacés par 2 vol. d'oxygène, et non 1 vol. d'hydrogène par 1 vol. d'oxygène.

molécules de ces corps doivent être représentées de la manière suivante :

	2 vol.		2 vol.
Acide chlorhydrique .	ClH	Chlore.....	Cl^2;
Acide azotique.....	NO^3H	Azote.....	N^2;
Acide cyanhydrique...	CNH	Cyanogène..	C^2N^2;

c'est-à-dire que je veux prouver que la molécule de chlore *libre* est binaire, mais que cette molécule peut se diviser en deux pour entrer dans une combinaison.

Il n'existe pas *une seule* combinaison organique, sur laquelle on ait pu faire une réaction, en employant Cl, Cl^2, Cl^3, etc., c'est-à-dire un nombre impair d'atomes de chlore. Dans tous les cas, c'est Cl^2 ou un multiple qui intervient dans la réaction. Un corps peut bien renfermer un nombre impair d'atomes de chlore; mais, pour le former, il faut, je le répète, employer un nombre pair.

Citons quelques exemples, en allant du composé au simple :

	2 vol + n 2 vol	2 vol + n 2 vol;
Naphtaline..	$C^{10}H^8 + Cl^2 =$	$C^{10}H^8Cl^2$;
»	$C^{10}H^8 + 2Cl^2 =$	$C^{10}H^8Cl^4$;
»	$C^{10}H^8 + Cl^2 =$	$C^{10}H^7Cl + ClH$;
»	$C^{10}H^8 + 2Cl^2 =$	$C^{10}H^6Cl^2 + 2ClH$;
»	$C^{10}H^8 + 3Cl^2 =$	$C^{10}H^5Cl^3 + 3ClH$;
»	$C^{10}H^8 + 8Cl^2 =$	$C^{10}\ Cl^8 + 8ClH$;
Valyle.....	$C^5H^{10} + 2Br^2 =$	$C^5H^{10}Br^2 + 2BrH$;
»	$C^6H^{14} + 2Br^2 =$	$C^6H^{12}Br^2 + 2BrH$;
Valérène...	$C^5H^{10} + Br^2 =$	$C^5H^9Br + BrH$,
Butyrène...	$C^4H^8 + Cl^2 =$	$C^4H^7Cl + ClH$;
Propylène..	$C^3H^6 + Cl^2 =$	$C^3H^5Cl + ClH$;
»	$C^3H^6 + 2Cl^2 =$	$C^3H^4Cl^2 + 2ClH$;
»	$C^3H^6 + 6Cl^2 =$	$C^3Cl^6 + 6ClH$;
Éthérène....	$C^2H^4 + Cl^2 =$	$C^2H^4Cl^2$;
»	$C^2H^4 + Cl^2 =$	$C^2H^3Cl + ClH$;
Méthylène...	$C\ H^2 + Cl^2 =$	$CH\,Cl + ClH$;

donc

$$H^2 + Cl^2 = H\,Cl + Cl\,H,$$
$$H^2 + C^2N^2 = H\,CN + CN\,H;$$

ou

$$H^2 + Cy^2 = H\,Cy + Cy\,H.$$

Si C^2H^4 représente une molécule d'éthérène, CH^2 une molécule de méthylène, H^2 doit représenter une molécule d'hydrogène libre, Cl^2 une molécule de chlore libre, C^2N^2 une molécule de cyanogène libre (1). Ces molécules libres H^2, Cl^2, C^2N^2, se divisent en deux, dans l'acte de la combinaison.

Lorsque CH^2 est mis en présence de Cl^2, il perd H qui est remplacé par Cl; de même lorsque H^2 est mis en présence de Cl^2, il perd H qui est remplacé par Cl. En un mot, lorsque le chlore et l'hydrogène réagissent l'un sur l'autre, ce n'est point une *combinaison* qui se fait, mais bien une *double décomposition*.

Au reste, il y a déjà longtemps qu'Ampère a considéré les atomes de l'hydrogène et du chlore comme divisibles, parce que 1 volume de chlore, en se combinant avec 1 volume d'hydrogène, donne 2 volumes d'acide chlorhydrique; ce qui revient à dire, en admettant que les gaz renferment le même nombre d'atomes sous le même volume, que 1 atome de chlore, en se combinant avec 1 atome d'hydrogène, donne 2 atomes d'acide chlorhydrique, et que, par conséquent, les atomes de chlore et d'hydrogène sont binaires et divisibles par la combinaison.

---

(1) On peut prouver d'une autre manière que le cyanogène libre est C^2N^2. Le benzoate d'ammoniaque, la benzamide, le benzonitryle se représentent par $C^7H^5NO^2$, $C^7H^5NO^2 - H^2O$ et $C^7H^5NO^2 - 2H^2O$. On a de même, avec l'oxalate d'ammoniaque, l'oxamate d'ammoniaque, l'oxamide et le cyanogène,

$$C^2O^4H^8N^2,\ C^2O^4H^4N^2 - H^2O,\ C^2O^4H^4N^2 - 2H^2O,\ C^2O^4H^4N^2 - 4H^2O = C^2N^2$$

ou cyanogène. De plus, ce cyanogène, mis en présence de l'eau, régénère l'oxalate d'ammoniaque.

Les chimistes prennent 1, 2, 4, 6, 8 et même 12 volumes pour représenter l'atome tant des corps simples que des corps composés; M. Gerhardt prend 1 volume pour les corps simples et 2 volumes pour les corps composés. D'après les considérations que je viens d'exposer, nous sommes conduits nécessairement à prendre le même volume pour représenter la molécule de tous les corps tant simples que composés.

Si nous les rapportons tous à 2 volumes, nous dresserons le tableau des molécules de la manière suivante :

1 molécule = 2 vol.;

Oxygène.....	O^2	= 200	ou 2 fois 100;	
Hydrogène.....	H^2	= 12,5	»	6,25;
Eau.....	H^2O	= 112,5	»	
Potassium.....	K^2	= 490	»	245.
Oxyde de potassium..	K^2O	= 590	»	

Les molécules d'hydrogène, de chlore, constituent donc des *combinaisons homogènes* (HH), (Cl Cl), (KK), etc.; ces combinaisons homogènes, mises en présence les unes des autres, peuvent donner lieu à une double décomposition et former ainsi des *combinaisons hétérogènes;* ainsi l'on a

$$Cl\,Cl + K\,K = Cl\,K + Cl\,K,$$

tout comme on a

$$Cl\,K + I\,Na = Cl\,Na + I\,K.$$

Les molécules des dyades étant toutes paires, elles ne peuvent jamais perdre 1 atome, sans que 1 atome d'une autre dyade ne vienne prendre sa place pour reconstituer une nouvelle molécule à dyades paires.

Quant aux molécules des monades, elles peuvent se diviser dans l'acte de la combinaison, mais l'atome n'a pas besoin nécessairement de 1 atome complémentaire d'une

autre monade. C'est ce que l'on peut voir dans la formation de l'oxyde de carbone

$$(CC) + (CC) + (OO) = (CC)O + (CC)O.$$

C'est la conséquence de notre proposition (1).

Puisque l'atome des dyades exige nécessairement 1 atome complémentaire d'une autre dyade, tandis que ce complément n'est pas nécessaire pour les monades, il en résulte que le tableau des molécules que je viens de donner pourrait être remplacé par le suivant, dans lequel les molécules de tous les corps composés sont représentées par 2 volumes, les molécules des dyades par 2 volumes, et les molécules des monades par 1 volume d'hydrogène.

Molécules à 1 volume. — MONADES.

Oxygène.....	O = 100;
Soufre.....	S = 200 (2);
Carbone.....	C = 75.

(1) On pourrait encore représenter tous les corps simples et *composés* par 1 volume; mais, dans ce cas, presque toutes les formules offriraient des fractions. Pour les éviter, il suffirait de considérer les molécules des corps simples comme divisibles en 2 atomes; chacun de ces atomes, ou $\frac{1}{2}$ volume, serait représenté par les lettres O, H, Cl..., et l'on écrirait :

1 volume d'oxygène.....	O^2,
1 vol. d'hydrogène.....	H^2,
1 vol. d'acide nitrique.....	NO^2H.

La notation par 1 volume serait donc exactement la même que la notation par 2 volumes.

Dans le premier cas, cette formule NO^2H voudrait dire que 1 volume d'acide nitrique renferme N ou $\frac{1}{2}$ volume d'azote, O^2 ou $\frac{2}{2}$ volume d'oxygène, H ou $\frac{1}{2}$ volume d'hydrogène.

Dans le deuxième cas, cette formule indiquerait que 2 volumes d'acide nitrique renferment 1 volume d'azote, 3 volumes d'oxygène et 1 volume d'hydrogène.

(2) Nous avons toujours dit que nous prenions la notation par volumes de Berzelius; il était, par conséquent, sous-entendu que le soufre et le phosphore font exception.

Molécules à 2 volumes. — DYADES.

Hydrogène.....	$H^2 = 2 \times 6,25$;
Chlore.....	$Cl^2 = 2 \times 221$;
Azote.....	$N^2 = 2 \times 75$;
Potassium.....	$K^2 = 2 \times 490$.

Molécules à 2 volumes. — CORPS COMPOSÉS.

Acide chlorhydrique..	$Cl\,H = 227$;
Eau.....	$H^2O = 112,5$;
Oxyde de potassium..	$K^2O = 590$.

Revenons maintenant aux atomes et aux équivalents. Que représentent les atomes simples de M. Gerhardt ?

La plus petite quantité d'un corps simple qui peut exister dans une combinaison.

Que représentent mes molécules du dernier tableau ?

La plus petite quantité d'un corps simple qu'il faut employer pour opérer une combinaison, quantité qui, pour les dyades, est divisible par l'acte de la combinaison.

Mes molécules des corps simples sont alors les équivalents ordinaires. La molécule H^2 est l'équivalent (1) de la molécule O, mais la première est divisible en 2 atomes; nous arrivons ainsi à la proposition suivante, qui n'est au fond, ainsi que tout ce qui précède, qu'une autre forme de cette proposition. La somme des dyades est un nombre pair :

Pour mettre une réaction en équation, il faut toujours employer des molécules ou des équivalents; mais les résultats de la réaction peuvent présenter des atomes, ou des demi-molécules ou des demi-équivalents de dyades.

---

(1) L'équivalence ici n'entraîne pas celle des fonctions.

Exemple :

$Cl^2 + OK^2 = O + 2ClK$	$Cl^2 + C^2H^4 = C^2H^3Cl + HCl$
$3Cl^2 + H^3N = Cl^3N + 3ClH$	$3Cl^2 + C^2H^4O = C^2HCl^3O + 3HCl$
$O + K^2 = OK^2$	$4Cl^2 + C^2H^4O = C^2Cl^4O + 4HCl$
$O + CO = CO^2$	$O + C^2H^4O = C^2H^4O + H^2O$
$3O + H^2S = H^2O + SO^2$	$3H^2 + CHCl^3 = CH^4 + 3HCl$

Si l'on adopte le premier tableau, on pourra généraliser l'idée d'Ampère, d'après laquelle tous les gaz simples renfermeraient le même nombre d'atomes sous le même volume (abstraction faite, bien entendu, des irrégularités qui dépendent des différents coefficients de dilatation). On pourra dire alors que tous les corps simples et composés renferment le même nombre de molécules sous le même volume.

Si l'on adoptait le second tableau, on devrait dire que

1°. *Pour les monades,*

Un volume renferme 1 atome ou 1 molécule O, S, C, etc.;

2°. *Pour les dyades,*

Deux volumes renferment 2 atomes ou 1 molécule H^2, Cl^2, N^2, etc.;

3°. *Pour les corps composés,*

Deux volumes renferment 1 molécule H^2O, ClH, NO^2H, etc.

Les dyades tiennent ainsi le milieu entre les corps simples et les corps composés; ce sont, je l'ai déjà dit, des combinaisons homogènes. Considérées comme corps simples, elles renferment, ainsi que les monades, le même nombre d'atomes, sous le même volume; considérées comme corps composés, leurs molécules occupent, comme celles de ceux-ci, 2 volumes.

Arrangement des dyades.

Cette proposition, La somme des dyades est un nombre pair, pourrait nous conduire à une conséquence théorique assez singulière. Dans la notation dualistique, on représente l'acide nitrique par $N^2O^5 + H^2O$. Nous avons déjà vu que, en adoptant la notation unitaire, cet acide ne peut pas renfermer de l'eau. On pourrait aller plus loin et dire que non-seulement l'hydrogène n'est pas combiné avec l'oxygène, mais qu'il l'est avec l'azote. Cela résulte de ce qu'il est impossible d'enlever un atome à une dyade sans lui rendre un atome complémentaire d'une autre dyade. Cette nécessité absolue d'un complément ne se concevrait guère si l'on n'admettait pas que les atomes des dyades sont combinés les uns avec les autres, au moins par paire.

Le tableau suivant indiquerait, suivant cette manière de voir, non l'arrangement de tous les atomes dans un même corps, mais celui de quelques-uns d'entre eux:

Eau.....	(HH)O;
Chlorures.....	(Cl M);
Hypochlorites.....	(Cl M)O;
Chlorates.....	(Cl M)O^3;
Azotates.....	(NM)O^3;
Hydrogène phosphoré...	(PH)(HH);
Hypophosphites.....	(PH)(HM)O^2;
Phosphates.....	(PM)(MM)O^4;
Acétates chlorés.....	C^2O^2(Cl Cl)(Cl M);
Acétonitryle.....	C^2(HH)(HN).

Cette association binaire des atomes nous permettrait aussi de nous rendre compte de l'affinité que possèdent les corps à l'*état naissant*.

Si l'on met en présence 2 molécules libres de brome et d'hydrogène (BB′) et (HH′), l'affinité de B pour B′ et de

H pour H′ suffira pour s'opposer à la combinaison de B avec H et de B′ avec H′. Mais si l'on n'a en présence que B et H, ces deux corps, n'ayant à détruire aucune affinité, pourront se combiner très-facilement. C'est ce qui aura lieu, par exemple, si l'hydrogène est à l'état naissant, si on le dégage de l'acide sulfurique par un métal, en présence du bromure d'argent; on aura :

$$\begin{aligned} &SO^4\,HH + Zn + Br\,Ag = \\ &SO^4\,Zn\,H + H + Br\,Ag \\ &\qquad H + Br\,Ag = H\,Br + Ag. \end{aligned}$$

L'atome H tend à reconstituer une molécule avec un autre atome H; lorsque la molécule HH est reconstituée, ce n'est plus de l'hydrogène naissant. Mais si H rencontre Br, Ag, alors il enlève Br pour reconstituer une molécule binaire.

Il est inutile de faire remarquer que, si l'acide sulfurique renferme H^2, ces deux atomes ne sont pas chassés en même temps par le zinc, à l'état non naissant, mais qu'il se dégage H seulement; car il se forme d'abord du bisulfate de zinc $SO^4\,Zn\,H$; celui-ci peut ensuite perdre son dernier H, mais il est encore à l'état atomique ou naissant.

Nous pourrions expliquer de même la décomposition spontanée du chlorure d'azote; l'on a :

$$\begin{aligned} &(Cl\,Cl)(Cl\,N) + (Cl'\,Cl')(Cl'\,N') \\ &= (Cl\,Cl) + (Cl'\,Cl') + (Cl\,Cl') + (NN'); \end{aligned}$$

c'est-à-dire que l'affinité de Cl pour N et de Cl′ pour N′ est vaincue par l'affinité de Cl pour Cl′ et de N pour N′. Cette affinité de Cl pour Cl′ et de N pour N′ est même assez forte pour donner naissance à un violent dégagement de chaleur.

ANOMALIES DES RADICAUX ET DES ACIDES ANHYDRES.

Je vais passer en revue, dans ce chapitre et les suivants, la composition des différents corps qui, comme les radicaux, les acides anhydres monobasiques, les oxydes R^2O^3 et leurs sels, etc., paraissent offrir des anomalies à la loi des nombres pairs. Cette revue me fournira l'occasion d'entrer dans des considérations qui, je le pense, ne sont pas dénuées de quelque intérêt.

Nous avons dit que nous appelions *molécules* les équivalents ou les atomes des corps composés, tels qu'ils sont généralement admis par les chimistes, sauf à y faire quelques changements plus tard.

Le principal changement que nous y avons opéré a porté sur les acides bibasiques et sur les combinaisons qui y correspondent.

Si notre manière de voir, à l'égard de ces composés, était adoptée, nous pourrions dire maintenant que nous sommes presque entièrement d'accord avec les chimistes, car nous ne voulons pas nous arrêter à démontrer que toutes les formules qu'il a plu à quelques personnes de représenter par 6, 8 et 12 volumes, ne correspondent nullement aux molécules des corps auxquels on les attribue. Ce sont des formules construites exclusivement d'après des spéculations théoriques sur l'arrangement des atomes ; telles sont les suivantes, qui appartiennent à l'école dualistique :

Aldéhyde.....	$C^4H^6 + O + H^2O = 4$ volumes ;
Aldéhyde chlorée...	$(C^4H^6 + Cl^6) + 2(C^4H^6 + O^2) = 12$ v.;
Aldéhyde bichlorée..	$(C^2Cl^6) + (C^4H^6 + O^2) = 6$ v. ;
Aldéhyde trichlorée..	$(C^2H^6)\,2CO^2 + 3(C^2Cl^6) = 10$ v. ;
Aldéhyde perchlorée.	$CO + CCl^4 = 2$ v.

C'est un amas d'une vingtaine d'hypothèses, et rien de plus.

Malgré l'accord, il reste toujours quelque chose d'un peu

vague dans le choix de la molécule de certains corps composés, et, par conséquent, dans la loi des nombres pairs. On pourrait dire que ce choix doit se faire en prenant, pour un corps donné, *la formule qui offre le plus de simplicité; qui rappelle, le mieux, les analogies de ce corps; qui permet d'expliquer ses métamorphoses de la manière la plus simple; qui s'accorde avec l'*ÉQUIVALENT (*déterminé en ayant égard à la fonction*); *qui se déduit du volume gazeux, du volume atomique, du point d'ébullition, de l'isomorphisme, etc.* Néanmoins, par cela seul qu'il y a plusieurs procédés, et que tous ces procédés, pris ensemble, ne conduisent pas toujours au même résultat, on pourrait désirer les remplacer par un autre qui fût moins incertain. Tel est précisément celui de M. Gerhardt, qui consiste à prendre seulement le volume gazeux pour déterminer le poids des molécules.

On conçoit bien qu'un procédé unique ne donne pas lieu à plusieurs résultats contradictoires; mais encore faut-il qu'il satisfasse aux exigences des chimistes. Ainsi, supposons que, en prenant 2 volumes pour tous les corps, on arrive aux résultats suivants :

Aide acétique.....	$C^2H^4O^2$ = 2 volumes;
Acide trichloré.....	$C^4H^2Cl^6O^4$ = 2 vol.;
Aldéhyde.....	$C^8H^{16}O^4$ = 2 vol.;
Alcool.....	$C^4H^{12}O^2$ = 2 vol.;
Hydrogène bicarboné....	CH^2 = 2 vol.;
Liqueur des Hollandais..	$C^2H^4Cl^2$ = 2 vol.;

il est certain que personne ne voudrait accepter les volumes comme moyen de déterminer les molécules.

Mais l'expérience démontre qu'il n'en est pas ainsi, et que l'on arrive, par ce moyen, aux résultats les plus satisfaisants; car, en partant des volumes, on obtient *les formules qui offrent le plus de simplicité; qui rappellent le mieux les analogies des corps; qui s'accordent le mieux*

avec le point d'ébullition, l'isomorphisme ; qui permettent d'expliquer les métamorphoses de la manière la plus simple, etc.; en un mot, qui satisfont complétement aux exigences des chimistes. A l'appui de cette dernière condition, je citerai, comme exemple, les deux petites listes que je viens de donner plus haut. Voici comment les corps qu'elles renferment doivent se formuler en les représentant par 2 volumes :

Aldéhyde.....	$C^2 H^4 O$;
Aldéhyde chlorée.....	$C^2 H^3 Cl O$;
Aldéhyde bichlorée....	$C^2 H^2 Cl^2 O$;
Aldéhyde trichlorée...	$C^2 H Cl^3 O$;
Aldéhyde quadrichlorée	$C^2 Cl^4 O$;
Hydrogène bicarboné..	$C^2 H^4$;
Liqueur des Hollandais.	$C^2 H^4 Cl^2$;
Acide acétique.....	$C^2 H^4 O^2$;
Acide trichloré.....	$C^2 H Cl^3 O^2$;
Alcool.....	$C^2 H^6 O$.

Il n'est pas nécessaire que je fasse remarquer que tous ces corps appartiennent à une même série, passant et repassant de l'un à l'autre, et ne sont, en un certain sens, que des variétés d'un même corps, comme les milliers de formes de la chaux carbonatée ne sont que des variétés du rhomboèdre.

Je crois, après une lutte de quinze années, avoir enfin gagné ma cause, et que bien petit est le nombre des chimistes qui admettent encore les formules de la première liste à 2, 4, 6, 10 et 12 volumes.

Abordons maintenant les radicaux et les acides anhydres monobasiques.

Si nous reprenons, pour un moment, la notation ordinaire, nous verrons que les radicaux, comme l'ammonium $H^8 N^2$, l'amide $H^4 N^2$, le cyanogène $C^2 N^2$, l'éthyle $C^4 H^{10}$, le méthyle $C^2 H^6$, l'amyle $C^{10} H^{22}$, le formyle $C^2 H^2$, le caco-

dyle $C^4 H^{12} As^2$; les acides anhydres monobasiques, comme le nitrique N^2O^5, l'acétique $C^4H^6O^3$, le benzoïque $C^{14} H^{10} O^3$, etc., renferment des monades à nombre impair et des dyades dont la somme n'est pas un multiple de 4.

Je pourrais d'abord faire observer que le millier de radicaux et d'acides anhydres, dont la chimie est encombrée, ne renferme, pour ainsi dire, que des êtres imaginaires. Mais, je le veux bien, puisque le cyanogène, le cacodyle, et même l'éthyle, dit-on, existent libres; puisque l'on connaît les acides nitrique, acétique, benzoïque, etc., anhydres, j'admettrai, à mon tour, que tous les autres radicaux et acides anhydres hypothétiques peuvent exister libres.

Remarquons ensuite que si tous ces radicaux et tous ces acides libres ou hypothétiques ont des formules contraires à la loi des nombres pairs, c'est qu'il ne peut en être autrement.

En effet, tous les acides (dits hydratés) renferment, nous l'avons vu, un nombre pair pour le carbone et pour l'oxygène, et un multiple de 4 pour l'hydrogène. Si, par la pensée, nous en retirons H^2O, le reste, ou l'acide anhydre, renfermera nécessairement un nombre impair pour l'oxygène et un nombre pair pour l'hydrogène, mais jamais un multiple de 4.

Prenons les radicaux de Davy. Puisque les acides nitrique, formique, acétique, etc., se représentent par $N^2O^4+H^2$, $C^2H^2O^4+H^2$, $C^4H^6O^4+H^2$, etc., il en résulte que, si l'on en retranche H^2, le reste ou le radical n'offrira pas un multiple de 4 pour les dyades.

Si nous passons aux radicaux analogues à l'ammonium, au méthyle, à l'éthyle, etc., nous arriverons encore à la même conclusion. Car on peut les considérer comme le résultat de l'union de l'ammoniaque H^6N^2, du méthylène C^2H^4, de l'éthérène C^2H^8, etc., avec H^2, c'est-à-dire comme un résultat de la combinaison de corps dont les dyades

sont un multiple de 4, avec 2 atomes d'hydrogène seulement.

Si j'acceptais les résultats précédents, sans contestation, la loi des nombres pairs subirait une modification ; mais elle n'en resterait pas moins une loi remarquable que l'on pourrait, après avoir mis, d'un côté, les radicaux et les anhydrides monobasiques, et de l'autre, le reste des corps composés, formuler ainsi :

Dans les corps du deuxième groupe, la somme des dyades est un multiple de 4 ; *dans le premier, elle ne l'est jamais.*

Je rejette cette loi parce que, pour l'établir, j'ai commis une inconséquence, en oubliant les conventions qui m'ont servi de point de départ.

J'ai dit que je prendrais le même volume pour tous les corps ; il faut donc, en me servant de la notation ordinaire, représenter :

l'hydrogène par	$H^4 = 4$ volumes,
le chlore par	$Cl^4 = 4$ vol.,
le cyanogène par	$C^4 N^4 = 4$ vol.,
le méthyle par	$C^4 H^{12} = 4$ vol.,
l'éthyle par	$C^8 H^{20} = 4$ vol.,
le cacodyle par	$C^8 H^{24} As^4 = 4$ vol.,
l'acide chlorhydrique par	$Cl^2 H^2 = 4$ vol.,
l'acide cyanhydrique par	$C^2 N^2 H^2 = 4$ vol.,
le chlorure par	$C^2 H^6 Cl^2 = 4$ vol.,
»	$C^4 H^{10} Cl^2 = 4$ vol.,
»	$C^4 H^{12} As^2 Cl^2 = 4$ vol.

Mais j'ai ajouté que les molécules que je choisissais devaient aussi satisfaire aux exigences des chimistes : or, ceux-ci rejetteront certainement, au premier abord, les formules que j'attribue aux radicaux, parce qu'elles paraissent briser les liens très-naturels qui existent entre le cyanogène et les cyanures, le méthyle et ses combinaisons, le

cacodyle et ses combinaisons, etc., et aussi parce qu'elles semblent en opposition avec la théorie de l'éthyle, du cacodyle, etc.

Je pourrais laisser ces théories de côté, puisque la loi que je cherche à établir ne doit reposer que sur des faits; mais je veux bien encore avoir égard, pour le moment, à ces théories, et je vais démontrer que mes formules leur conviennent parfaitement, et qu'elles resserrent davantage les liens qui unissent les radicaux à leurs combinaisons.

Pour faciliter les comparaisons, il est plus avantageux de revenir à la notation unitaire, c'est-à-dire de diviser les formules précédentes par 2.

L'acide chlorhydrique se représentant alors par ClH, nous avons vu plus haut que, en mettant en liberté son radical hydrogène, 2 *atomes* de ce dernier se réunissent pour former 1 *molécule* dyadique du radical libre $H^2 = 2$ volumes.

Donc, lorsqu'on met en liberté le radical méthyle qu'on suppose exister dans le chlorure de méthyle $Cl + CH^3$, 2 *atomes* de ce radical doivent se réunir pour former 1 *molécule* dyadique libre $(CH^3)^2 = 2$ volumes.

Donc, lorsqu'on met en liberté le radical cacodyle qu'on suppose exister dans le chlorure $Cl + C^2H^6As$, 2 *atomes* de ce radical se réunissent pour former 1 *molécule* dyadique libre $(C^2H^6As)^2 = 2$ volumes.

Si nous représentons la *molécule*

d'hydrogène par	H^2,
de méthyle $(CH^3)^2$ par	Me^2,
d'éthyle $(C^2H^5)^2$ par	Et^2,
de cacodyle $(C^2H^6As)^2$ par	Cc^2,

nous pourrons alors établir le parallèle suivant entre les combinaisons de l'*hydrogène*, du *potassium* et des *radicaux*, auxquels on fait jouer le rôle de l'hydrogène et du potassium :

		= 2 volumes
Métaux	Hydrogène	H^2;
	Potassium	K^2;
	Méthyle	Me^2;
	Éthyle	Et^2;
	Cacodyle	Cc^2.
Alliages	Zincopotassique	ZK;
	Zincométhylique	Z Me.
Oxydes	Hydrique	OH^2;
	Potassique	OK^2;
	Méthylique	$O Me^2$;
	Éthylique	$O Et^2$;
	Cacodylique	$O Cc^2$.
Hydrates	Potassique	O KH;
	Méthylique	O Me H;
	Éthylique	O Et H.
Oxydes doubles	Zincopotassique	O Z K;
	Méthylo-éthylique	O Me Et;
	Éthylopotassique	O Et K.
Chlorures	Hydrique	Cl H;
	Potassique	Cl K;
	Méthylique	Cl Me.
	etc.	
Sulfates	Hydrique	$SO^4 H^2$;
	Méthylique	$SO^4 Me^2$;
	Éthylique	$SO^4 Et^2$.
	etc.	
Sulfates doubles	Méthylopotassique	SO^4 Me K;
	Éthylopotassique	SO^4 Et K;
	Éthylométhylique	SO^4 Et Me.
	etc.	
Acides sulfo	Potassique	SO^4 KH;
	Méthylique	SO^4 Me H;
	Éthylique	SO^4 Et H.
	etc.	

Voilà sept ou huit ans que j'ai proposé ces formules aux partisans des radicaux, formules qui détruisent les anomalies que présentaient ces derniers corps, et qui augmentent l'analogie des éthers avec les sels, et cependant personne ne les a encore adoptées.

Il est inutile de faire voir que les formules à 2 volumes satisfont également à la théorie de l'éthérène, comme dans ces exemples :

Bihydrate.....	$OH^2 + C^2H^4$;
Hydrate.....	$OH^2 + 2C^2H^4$;
Hydrochlorate.....	$ClH + C^2H^4$;
Sulfate.....	$SO^4H^2 + 2C^2H^4$;
Acide sulfovinique.....	$SO^4H^2 + C^2H^4$.
etc.	

Lorsque M. Gerhardt publia le tableau de ses équivalents, il représenta l'alcool par C^2H^6O = 2 volumes, et l'éther par $C^4H^{10}O$ = 2 volumes, et il en conclut que l'éther ne devait plus appartenir aux combinaisons viniques.

Cette discordance apparente entre l'alcool et l'éther fut une des raisons qui éloignèrent le plus quelques chimistes des idées de M. Gerhardt. Ils ne pouvaient se résoudre à adopter des équivalents qui brisaient les liens si naturels qui unissent les éthers aux alcools et à leurs combinaisons.

Je fus moi-même longtemps arrêté par cette difficulté. Enfin, je m'aperçus que, pour faire rentrer l'éther parmi les combinaisons viniques, il suffirait tout simplement de le considérer, non plus comme de l'alcool moins de l'eau, mais comme de l'alcool plus de l'éthérène :

Alcool.....	$H^2O + C^2H^4$;
Éther.....	$H^2O + 2C^2H^4$;

ce qui donne, dans la théorie de l'éthyle, comme on l'a vu plus haut :

Alcool.....	O Et H;
Éther.....	O Et Et.

Cette manière de rapprocher des combinaisons viniques n'a pas reçu l'assentiment des chimistes. Mais, depuis les derniers travaux de MM. Williamson et Chancel sur ce sujet, plusieurs d'entre eux se sentent fortement ébranlés, et je pense qu'on ne tardera pas à adopter mon opinion, non pas que je veuille défendre la théorie de l'éthyle ou celle de l'éthérène, je n'y tiens pas.

M. Dumas nous a signalé le premier les rapports remarquables qui unissent l'alcool et l'éther aux autres combinaisons viniques. Il a résumé ces rapports dans une théorie, en disant que *les combinaisons viniques* RENFERMENT *un acide hydraté, plus de l'éthérène.*

Dans la théorie de l'éthyle, on dit que *ces combinaisons* RENFERMENT *un acide anhydre, plus de l'oxyde d'éthyle.*

Si l'on remplace ce mot *renferment* par *peuvent se représenter par,* les deux théories exprimeront exactement la même chose.

Ce qui m'importe, c'est que les nouvelles formules respectent les rapports qui ont été signalés par M. Dumas.

Ainsi, voilà un premier point bien établi : la composition des radicaux s'accorde avec la loi des nombres pairs, et les nouvelles formules satisfont, de la manière la plus complète, aux exigences des chimistes.

Il nous reste à examiner les anhydrides monobasiques. Dans mainte occasion nous avons, M. Gerhardt et moi, soutenu que les radicaux, malgré l'existence du cyanogène et du cacodyle, et que les anhydrides monobasiques, malgré l'existence des acides iodique et nitrique anhydres, n'étaient que des êtres imaginaires.

Cependant, dans ces derniers temps, on est parvenu à isoler le méthyle, l'éthyle, l'amyle, etc., et M. Gerhardt vient d'obtenir lui-même les anhydrides acétique, benzoïque, etc.

Malgré ces faits, je persiste dans mon opinion. Voici ce ce que je disais il y a sept ou huit ans :

« L'amide, l'ammonium, le cacodyle, l'éthyle, etc., ne » peuvent exister (notation à 4 volumes), parce qu'ils of- » frent des monades à nombre impair, et des dyades dont » la somme n'est pas un multiple de 4. Mais si ces ra- » dicaux ne peuvent exister, rien n'empêche que l'on ne » découvre des corps qui auraient la même composition » centésimale; mais alors leurs formules seraient H^8N^4 au » lieu de H^4N^2; C^8H^{10} au lieu de C^4H^{10}; $C^8H^{24}As^4$ au lieu » de $C^4H^{12}As^2$, etc. »

J'aurais dit de même: C^2H^4O ne peut exister, mais rien ne s'oppose à ce que l'on découvre un corps de même composition : alors il renfermerait $C^4H^8O^2$ (c'est l'aldéhyde).

On a vu plus haut combien l'expérience est d'accord avec cette manière de voir.

Enfin je dis encore aujourd'hui : Les anhydrides nitrique, acétique, butyrique, etc., N^2O^5, $C^4H^6O^3$, $C^8H^{14}O^3$, etc., ne peuvent exister, par la même raison; mais rien n'empêche que l'on ne découvre des corps qui auraient la même composition : alors ils renfermeraient N^4O^{10}, $C^8H^{12}O^6$, $C^{16}H^{28}O^6$, etc.

Il n'y a aucune subtilité ici ; c'est le même raisonnement que celui que je viens de faire pour les radicaux.

L'acide acétique $C^4H^8O^4$ renferme-t-il de l'amylène C^4H^8? Non, cela est impossible; car si l'amylène a la même composition que C^4H^8, sa molécule ne peut se représenter que par $C^{10}H^{20}$.

Tout le monde est d'accord là-dessus.

Eh bien, en quoi cette conclusion diffère-t-elle de la suivante :

L'acide acétique renferme-t-il de l'anhydride acétique $C^4H^6O^3$? Non, cela est impossible ; car si la composition centésimale de cet anhydride peut se représenter par $C^4H^6O^3$, la molécule renferme $C^8H^{12}O^6$.

Nous avons d'ailleurs établi que la molécule de l'eau est

H^4O^2, et, par conséquent, que l'acide acétique ne peut contenir $C^4H^6O^3 + H^2O$, à moins de le représenter ainsi : $C^4H^4O^2 + H^4O^2$. Mais alors ce ne serait plus de l'acide anhydre qu'il renfermerait.

Mais laissons ce genre d'argument de côté, et prouvons directement que l'anhydride acétique renferme C^8 et non C^4.

Admettons que le chlorure de benzoïle soit une combinaison de chlore Cl^2 avec le radical benzoïle $C^{14}H^{10}O^2 = Bz^2$.

Admettons que les acides nitrique, acétique, propionique, butyrique, benzoïque, etc., soient des nitrate, acétate, propionate, butyrate, benzoate, etc., d'hydrogène égal $N^2O^6 + H^2$, $C^4H^6O^4 + H^2$, $C^6H^{10}O^4 + H^2$, $C^8H^{14}O^4 + H^2$, $C^{14}H^{10}O^4 + H^2$, etc.

En traitant ceux-ci par le chlorure de benzoïle, l'on a une double décomposition saline que nous pouvons représenter ainsi :

$$N^2O^6, H^2 + Bz^2, Cl^2 = \underbrace{N^2O^6, Bz^2}_{\text{Nitrate de benzoïle.}} + Cl^2, H^2;$$

$$C^4H^6O^4, H^2 + Bz^2, Cl^2 = \underbrace{C^4H^6O^4, Bz^2}_{\text{Acétate}} + Cl^2, H^2;$$

$$C^6H^{10}O^4, H^2 + Bz^2, Cl^2 = \underbrace{C^6H^{10}O^4, Bz^2}_{\text{Propionate.}} + Cl^2, H^2;$$

$$C^8H^{14}O^4, H^2 + Bz^2, Cl^2 = \underbrace{C^8H^{14}O^4, Bz^2}_{\text{Butyrate.}} + Cl^2, H^2;$$

$$C^{14}H^{10}O^4, H^2 + Bz^2, Cl^2 = \underbrace{C^{14}H^{10}O^4, Bz^2}_{\text{Benzoate.}} + Cl^2, H^2.$$

Puisque nous employons encore la notation ordinaire, il en résulte que le nitrate de benzoïle étant indivisible, les autres sels acétate, propionate, butyrate et benzoate de benzoïle ne doivent pas, à cause de l'analogie, être divisés en deux.

D'ailleurs l'acétate de benzoïle, le propionate de benzoïle, etc., se transforment, sous l'influence de l'eau, en acides acétique, propionique, etc., et en acide benzoïque; donc :

Le premier sel ou le nitrate renferme	C^{14};
Le deuxième sel ou l'acétate renferme	$C^{14} + C^{4}$;
Le troisième sel ou le propionate renferme	$C^{14} + C^{6}$;
Le quatrième sel ou le butyrate renferme	$C^{14} + C^{8}$;
Le cinquième sel ou le benzoate renferme	$C^{14} + C^{14}$.

Je crois que le raisonnement est rigoureux. Voyons maintenant ce que sont ces cinq sels :

Le premier acide benzoïque + nitrique anhydres.	$C^{14}H^{10}O^{3} + N^{2}O^{5}$;
Le deuxième acide benzoïque + acétique anhydres.	$C^{14}H^{10}O^{3} + C^{4}H^{6}O^{3}$;
Le troisième acide benzoïque + propionique anhyd.	$C^{14}H^{10}O^{3} + C^{6}H^{10}O^{3}$;
Le quatrième acide benzoïque + butyrique anhyd.	$C^{14}H^{10}O^{3} + C^{8}H^{14}O^{3}$;
Le cinquième acide benzoïque + benzoïque anhydre.	$C^{14}H^{10}O^{3} + C^{14}H^{10}O^{3}$.

Mais ces formules synoptiques ne nous servant qu'à faire ressortir des analogies, nous pouvons nous contenter du fait brut qu'elles expriment, savoir : que l'acétate renferme $C^{4} + C^{14}$, que le benzoate renferme $C^{14} + C^{14}$ ou $C^{28}H^{10}O^{6}$.

Ainsi, la molécule de l'anhydride benzoïque pèse le double de celle que l'on suppose exister dans l'acide dit hydraté.

On pourrait très-probablement obtenir une autre preuve assez piquante, en faisant agir le chlorure de benzoïle sur les acides benzoïques chlorés, bromés et nitrés.

On doit avoir :

Acide chloré...	$C^{14}O^{4}Cl^{2}H^{10} + C^{14}H^{10}O^{2}, Cl^{2} = C^{14}O^{4}Cl^{2}H^{8}, Bz^{2} + H^{2}Cl^{2}$;
Acide bichloré..	$C^{14}O^{4}Cl^{4}H^{8} + C^{14}H^{10}O^{2}, Cl^{2} = C^{14}O^{4}Cl^{4}H^{6}, Bz^{2} + H^{2}Cl^{2}$;
Acide bromé...	$C^{14}O^{4}Br^{2}H^{10} + C^{14}H^{10}O^{2}, Cl^{2} = C^{14}O^{4}Br^{2}H^{8}, Bz^{2} + H^{2}Cl^{2}$;
Acide nitré....	$C^{14}O^{4}X^{2}H^{10} + C^{14}H^{10}O^{2}, Cl^{2} = C^{14}O^{4}X^{2}H^{8}, Bz^{2} + H^{2}Cl^{2}$;
Acide binitré...	$C^{14}O^{4}X^{4}H^{8} + C^{14}H^{10}O^{2}, Cl^{2} = C^{14}O^{4}X^{4}H^{6}, Bz^{2} + H^{2}Cl^{2}$;
Acide normal..	$C^{14}O^{4}H^{12} + C^{14}H^{10}O^{2}, Cl^{2} = C^{14}O^{4}H^{10}, Bz^{2} + H^{2}Cl^{2}$.

Les benzoates de benzoïle chloré, bromé et nitré étant indivisibles, les autres, par analogie, ne doivent pas se dédoubler, quoique renfermant des équivalents pairs.

Or, le premier benzoate pouvant se représenter par de l'acide benzoïque et benzoïque chloré anhydres;

Le deuxième benzoate pouvant se représenter par de l'acide benzoïque et benzoïque bichloré anhydres;

Le troisième benzoate pouvant se représenter par de l'acide benzoïque et benzoïque bromé anhydres;

Le quatrième benzoate pouvant se représenter par de l'acide benzoïque et benzoïque nitré anhydres;

Le cinquième benzoate pouvant se représenter par de l'acide benzoïque et benzoïque binitré anhydres;

Le sixième benzoate pouvant se représenter par de l'acide benzoïque et benzoïque binitré anhydres;

Il en résulte encore que le sixième terme, ou l'acide benzoïque anhydre, doit renfermer C^{28} et non C^{14}.

Mais, dira-t-on, $C^{14}H^{10}O^3$ doit être l'équivalent de l'anhydride benzoïque, puisqu'il sature OK^2 qui a été pris comme terme de comparaison.

Je l'ai déjà dit, OK^2 est le mètre conventionnel adopté pour mesurer, déterminer l'équivalent des acides anhydres; mais on ne peut, logiquement, en conclure que si OK^2 est un équivalent, N^2O^5, $C^{14}H^{10}O^3$ soient aussi des équivalents. Pour rester dans le vrai, il faut dire : OK^2, N^2O^5, $C^{14}H^{10}O^3$ sont des *nombres proportionnels*, mais N^2O^5 et $C^{14}H^{10}O^3$, ou bien N^4O^{10} et $C^{28}H^{20}O^6$, représentent l'*équivalent* de ces deux corps, car ceux-ci sont comparables, tandis que K^2O et N^2O^5 ne le sont pas; et puis les équivalents ordinaires n'ont aucun rapport avec le *poids des molécules* que nous cherchons à déterminer dans ce moment.

RADCLIFFE

ANOMALIE DES FORMULES FRACTIONNAIRES.

Nous avons pris jusqu'à présent les volumes pour déterminer le poids des molécules.

Voyons si nous pouvons, *dans tous les cas*, accepter les résultats auxquels ils conduisent.

En représentant la composition de tous les corps par 2 volumes, le chlorhydrate d'ammoniaque et l'acide chlorhydrique se formuleront ainsi :

$$Cl^{\frac{1}{2}}\,H^{3}\,N^{\frac{1}{2}} = 2 \text{ volumes.}$$
$$Cl\ H \quad = 2 \quad »$$

Le cyanhydrate d'ammoniaque et l'acide cyanhydrique ainsi :

$$C^{\frac{1}{2}}H^{3}\,N = 2 \text{ volumes.}$$
$$C\ H\ N = 2 \quad »$$

Ces deux citations suffisent pour faire voir qu'il est impossible de prendre d'une manière absolue les volumes pour déterminer le poids des molécules ; et en outre, que si nous le faisions, la loi des nombres pairs offrirait des exceptions.

Réunissons, dans un seul tableau, tous les corps qui font exception et à la règle de M. Gerhardt et à la loi des nombres pairs :

Acide sulfurique hydraté....	$S^{\frac{1}{2}}O^{2}H = 2$ volumes ;
Chlorhydrate d'ammoniaque.	$H^{3}Cl^{\frac{1}{2}}N^{\frac{1}{2}} = 2$ vol. ;
Cyanhydrate d'ammoniaque	$C^{\frac{1}{2}}H^{3}N = 2$ vol. ;
Carbonate anhydre d'ammon.	$C^{\frac{1}{2}}OH^{3}N = 2$ vol. ;
Perchlorure de phosphore...	$Ph^{\frac{1}{2}}Cl^{\frac{5}{2}} = 2$ vol. ;
Oxychlorure de phosphore..	$Ph^{\frac{1}{2}}Cl^{\frac{3}{2}}O^{\frac{1}{2}} = 2$ vol. ;
Sulfochlorure de phosphore..	$Ph^{\frac{1}{2}}Cl^{\frac{3}{2}}S^{\frac{1}{2}} = 2$ vol.

Remarquons d'abord que tous ces corps présentent des nombres fractionnaires, et offrent une particularité qui vient, en quelque sorte, confirmer la loi des nombres pairs : tous, en effet, renferment des nombres fractionnaires, mais dans tous la somme des dyades est un nombre *entier*, tandis que celle des monades est un nombre entier ou fractionnaire.

En tous cas, la règle de M. Gerhardt ne peut pas s'appliquer à ces corps, non parce que ceux-ci offrent des nombres fractionnaires (il ne s'agit pas d'atomes ici), mais parce que, en suivant cette règle, on arrive à représenter (je prends 4 volumes pour tous les corps) l'acide sulfurique hydraté, le chlorhydrate, le carbonate d'ammoniaque, par :

$$\left.\begin{matrix} SO^3 + H^2O \\ ClH + H^3N \\ CO^2 + H^3N \end{matrix}\right\} = 4 \text{ volumes;}$$

tandis qu'on formule en même temps l'acide chlorhydrique et les acides sulfurique et carbonique anhydres, ainsi :

$$\left.\begin{matrix} S^2O^6 \\ H^2Cl^2 \\ C^2O^4 \end{matrix}\right\} = 4 \text{ volumes.}$$

Pour lever cette difficulté, je propose de modifier la règle de M. Gerhardt de la manière suivante :

Pour déterminer le poids des molécules, ou des atomes composés, il faut en prendre 2 volumes, à moins que la formule n'offre des nombres fractionnaires; dans ce cas, on prend 4 volumes.

Ainsi formulée, la règle des volumes n'offre pas d'ambiguïté dans son application, et le poids des molécules étant ainsi déterminé, les exceptions à la loi des nombres pairs disparaissent. Nous pouvons donc dire encore :

Dans toute molécule, la somme des dyades est un nombre pair.

Que l'on ne croie pas qu'en doublant ainsi les formules des corps anomaux, on doive nécessairement obtenir des nombres pairs. Ce serait une erreur; car si un corps renfermait, sous deux volumes, $C^2 H^{\frac{3}{2}} N$, on n'aurait pour les dyades qu'une somme impaire.

ANOMALIES DU BIOXYDE D'AZOTE ET DE L'ACIDE HYPO-AZOTIQUE.

Le procédé pour déterminer le poids des molécules, étant ainsi modifié, la loi des nombres pairs présente encore deux exceptions, le bioxyde d'azote et l'acide hypo-azotique. Ces deux exceptions sont-elles bien réelles? Cela dépend de la définition que l'on donne aux molécules. Prend-on la définition de M. Gerhardt, avec la modification que j'y ai introduite; les deux exceptions sont réelles, positives, car NO et NO^2 représentent 2 volumes et n'offrent pas de nombres fractionnaires.

Mais part-on de l'ensemble de tous les caractères, a-t-on égard à toutes les analogies, alors il est possible d'arriver à une autre conséquence, et l'on peut se demander si le bioxyde d'azote et l'acide hypo-azotique ne doivent pas se représenter, comme le chlorhydrate d'ammoniaque, par 4 volumes, c'est-à-dire par $N^2 O^2$ et $N^2 O^4$; alors l'exception à la loi des nombres pairs disparaîtrait, pour reparaître dans la règle des volumes.

Pour répondre à cette question, il faudrait recourir à l'analogie. Malheureusement le bioxyde d'azote et l'acide hypo-azotique sont des corps si singuliers (1), qu'il paraît difficile de leur trouver des analogues.

Nous verrons plus loin que, dans les substitutions réelles

(1) Aucun corps n'offre d'aussi singulières propriétés que le bioxyde d'azote. En effet, quoi qu'il renferme plus d'oxygène que le protoxyde, il est loin d'entretenir la combustion aussi bien que ce dernier; et même, beaucoup de corps qui brûlent dans le protoxyde s'éteignent dans le bioxyde. Il est peut-être le seul corps qui se combine subitement, à l'état sec et à la tem-

(potassium déplaçant l'hydrogène de l'acide nitrique, chlore déplaçant l'hydrogène de l'acide acétique), le corps éliminé est toujours remplacé par son équivalent du corps qui l'a chassé. Nous verrons également qu'un grand nombre de substitutions peuvent avoir lieu entre l'hydrogène et l'acide hypo-azotique, comme dans les exemples suivants :

Naphtaline.....	$C^{10} H^8$;
Naphtaline nitrée.....	$C^{10} H^7 (NO^2)$;
Naphtaline binitrée.....	$C^{10} H^6 (NO^2)$;
Naphtaline trinitrée....	$C^{10} H^5 (NO^2)^3$;
Acide phénique.....	$C^6 OH^6$;
Acide trinitré.....	$C^6 OH^3 (NO^2)^3$;
Mannite.....	$C^6 O^6 H^{14}$;
Mannite sexnitrée.....	$C^6 O^6 H^8 (NO^2)^6$.

Or, dans tous ces cas, on voit constamment NO^2 remplacer H. Donc, si H^2 représente *la molécule* de l'hydrogène, $N^2 O^4$ doit représenter celle de l'acide hypo-azotique.

Quant aux substitutions par le bioxyde d'azote, elles sont plus rares. Cependant on peut citer :

L'alcool.....	$C^2 OH^6$;
L'alcool nitrosé (éther nitreux).....	$C^2 OH^5 (NO)$;
L'alcool amylique.....	$C^5 OH^{12}$;
L'alcool nitrosé	$C^5 OH^{11} (NO)$;
L'azobenzide.....	$C^{12} H^{10} N^2$;
L'azobenzide nitrosée (azoxibenzide).	$C^{12} H^{10} N (NO)$.

Ici encore NO remplace H ou N; donc $N^2 O^2$ est l'équivalent de H^2, de N^2 et représente la molécule du bioxyde d'azote.

A ces exemples je puis en ajouter un plus concluant; je veux parler de l'acide nitroprussique.

On sait que le peroxyde d'urane se combine avec les acides, en conservant une partie de l'oxygène qu'il renferme, et que, en conséquence, il peut être considéré comme un

pérature ordinaire, avec l'oxygène. Cette combinaison paraît d'ailleurs se faire sans dégagement de chaleur; et le corps qui en résulte, loin de retenir l'oxygène qu'il a si facilement absorbé, est peut-être, de tous les corps, celui qui se désoxyde le plus facilement.

oxyde d'uranyle (U^3O^3) + O, l'uranyle U^3O^3 remplissant le rôle d'un métal. Peu nous importe ici que l'uranyle existe ou non, qu'il soit identique ou non au protoxyde d'urane; nous ne voyons ici que des nombres proportionnels, et nous acceptons la théorie de M. Peligot, comme un moyen de généraliser les faits.

Cette théorie peut s'appliquer non-seulement à tous les sels de l'oxyde uranique, mais encore à certaines combinaisons de l'oxyde antimonieux, de l'acide arsénieux, de l'acide borique, et, comme je vais le faire voir, de l'acide nitreux, qui ont la même formule que l'oxyde uranique, soit R^2O^3.

Appelons

L'oxyde uranique, oxyde d'uranyle..... $(U^2O^2) + O = Uy^2O$;
L'oxyde antimonieux, oxyde d'antimonyle..... $(Sb^2O^2) + O = Sby^2O$;
L'acide arsénieux, oxyde d'arsényle..... $(As^2O^2) + O = Asy^2O$;
L'acide borique anhydre, oxyde de boryle..... $(B^2O^2) + O = By^2O$;
L'acide nitreux anhydre, oxyde de nitryle.. .. $(N^2O^2) + O = Ny^2O$.

Ce double rôle que je fais jouer aux acides arsénieux, borique et nitreux, n'est pas plus singulier que le double rôle que l'on attribue aux oxydes d'antimoine, d'alumine, de zinc, etc. Je dirai d'ailleurs que j'ai obtenu un sulfate d'acide arsénieux très-bien cristallisé, et que l'acide arsénieux a des rapports trop frappants avec l'oxyde antimonieux pour que l'on refuse de considérer son sulfate comme n'appartenant pas à la classe des sels, mais à celle des acides doubles.

Cela posé, voyons ce qui se passe lorsqu'on fait agir la crème de tartre sur ces oxydes ou acides.

On a

Crème de tartre et oxyde d'uranyle.. $C^8O^{12}H^{10}K^2 + Uy^2O$
$= C^8O^{12}H^8Uy^2K^2 + H^2O$;
Oxyde d'antimonyle..... $C^8O^{12}H^{10}K^2 + Sby^2O$
$= C^8O^{12}H^8Sby^2K^2 + H^2O$;

Benzile..... $C^{14}H^{10}O^2 + H^2O$ = acide benzilique;
Oxyde de carbone. $CO + H^2O$ = acide formique;
Camphre..... $C^{10}H^{16}O + H^2O$ = acide campholique.

Le benzile renferme donc C^{14} et non C^7. En voici, d'ailleurs, d'autres preuves qui ne peuvent pas laisser de doute à cet égard.

Le benzile, soumis à l'action de l'ammoniaque, donne

de la benziline.... $C^{14}H^{10}O^2 + H^3N - H^2O$,
du benzilam..... $C^{14}H^{10}O^2 + H^3N - 2H^2O$.

Le benzile s'obtient, d'ailleurs, avec la benzoïne, qui doit renfermer aussi C^{14} et non C^7. En effet, celle-ci est isomère avec l'hydrure de benzoïle; or, on sait que les aldéhydes donnent souvent des isomères en se doublant ou en se triplant (métaldéhyde, élaldéhyde). L'hydrure de benzoïle ou l'aldéhyde benzoïque peut se comporter de même; aussi se transforme-t-elle en benzoïne, sans changer de composition. On doit avoir :

Benzoïne ou aldéhyde benzilique.. $C^{14}H^{12}O^2$;
Acide benzilique..... $C^{14}H^{12}O^3$;
Benzile (oxyde de carbone)..... $C^{14}H^{10}O^2$;
Benzilim (nitryle benzilique)..... $C^{14}H^{11}NO$;
Benzilam..... $C^{14}H^9N$.

La *quinone verte* s'obtient en traitant la quinone par l'hydrogène à l'état naissant. Il se forme successivement :

Quinone..... $C^6H^4O^2$;
Quinone verte..... $C^6H^4O^2 + H$;
Hydroquinone..... $C^6H^4O^2 + H^2$.

Mais cette quinone verte s'obtient aussi en mêlant de la quinone avec de l'hydroquinone. Si l'on ne connaissait que ce dernier mode de préparation, il est certain qu'on représenterait la quinone verte par cette formule

$$C^6H^4O^2 + C^6H^4O^2 = C^{12}H^8O^4,$$

et que, malgré ses nombres pairs, on ne la diviserait pas, pas plus qu'on ne divise la formule de l'éther acétique,

$$C^4 H^8 O^2.$$

Quant au premier mode de préparation, il revient exactement au second, car lorsqu'on fait agir l'hydrogène sur la quinone, il se produit d'abord de l'hydroquinone; mais à mesure que cette dernière se forme, elle se combine à une portion équivalente de quinone pour donner naissance à la quinone verte.

Il existe, d'ailleurs, d'autres combinaisons quinoniques qui, avec C^{12}, sont indivisibles, et qui ont la même couleur que la quinone verte.

L'*indigo blanc* et l'*isathyde* appartiennent à une série dont les termes se doublent très-souvent. Ainsi, l'indine, la chlorindine, l'acide isamique, l'acide chlorisamique, l'isamide, l'imasatine et l'acide sulfopurpurique renferment 2 fois C^8, tandis que l'isatine et l'indigo ne renferment que C^8. L'indigo blanc et l'isathyde ne donnant pas de sels avec les bases et avec les acides, et ne se laissant pas réduire en vapeur, on ignore si leur poids atomique est C^8 ou 2 fois C^8. L'isathyde renferme probablement C^{16}, car, sous l'influence de la potasse, elle se transforme en indinate qui contient ce nombre d'atomes de carbone.

L'*alloxantine* et l'alloxane n'ont pas les formules que j'ai données plus haut et qu'on leur attribue ordinairement. Ces deux corps renferment de l'eau de cristallisation, et je ferai voir plus loin (*voyez* le tableau des combinaisons alloxaniques) que leurs poids atomiques sont différents de ceux qu'on leur attribue, et que, en tous cas, il faut doubler la formule de l'alloxantine par rapport à celle de l'alloxane.

ANOMALIES DE CERTAINS ALCALIS ORGANIQUES ET DES ALCALIS BIACIDES.

Parmi les alcalis, il en est quelques-uns qui ne paraissent pas s'accorder avec la loi des nombres pairs; je citerai, en employant les formules ordinaires,

La flavine.....	$C^{12}H^{12}N^2O$	saturant H^2Cl^2,
La benzidine..	$C^{12}H^{12}N^2$	
La cyaniline.....	$C^{14}H^{14}N^4$	
La semibenzidam. .	$C^6H^8N^2$	

dans lesquelels la somme des dyades n'est pas un multiple de 4.

En présence de ces formules, nous sommes forcés de tirer les conclusions suivantes :

Ou la loi des nombres pairs est fausse,

Ou ces formules sont inexactes;

Ou les sels de ces alcalis, sels qui ont été considérés comme neutres, sont des sels acides.

Le mode de préparation et les réactions de ces alcalis ne permettant pas un instant de douter de l'exactitude de leurs analyses, M. Gerhardt et moi nous n'avons pas hésité à admettre la dernière conclusion, et voici les preuves que nous avons données à l'appui de notre manière de voir.

Flavine.

L'urée peut être considérée comme de la carbamide ou du carbonate neutre d'ammoniaque, moins 2 atomes d'eau. La flavine est aussi une urée, c'est la carbamide anilique ou le carbonate neutre d'aniline, moins 2 atomes d'eau.

On a pour

L'urée

$$CO^2H^2 + 2\,H^3N$$
$$-\ O^2 \qquad H^4$$
$$= CO\,H^2 + 2\,HN = \text{urée.}$$

La flavine.

$$\begin{array}{l} CO^2H^2 + 2C^6H^7N \\ -\ O^2 \qquad\quad H^4 \\ \hline = CO\,H^2 + 2C^6H^5N = \text{flavine.} \end{array}$$

La molécule de la flavine est donc bien, dans la notation unitaire, $C^{13}H^{12}N^2O$, puisque celle de l'urée est COH^4N^2. Mais, sous cette forme, elle se combine avec 2 équivalents de bichlorure de platine,

$$C^{13}H^{12}N^2O + 2\,Cl^2PtH.$$

Cela ne doit pas plus nous étonner que de voir l'urée se combiner avec 2 proportions d'acide nitrique et de nitrate d'argent.

On connaît :

Le nitrate.....	$NO^3H + U$;
Le binitrate.....	$2\,NO^3H + U$;
Le nitrate argentique.....	$NO^3Ag + U$;
Le binitrate argentique....	$2\,NO^3Ag + U$.

Le poids atomique de la flavine se trouve confirmé par la composition de la carbamide anilo-ammonique qui se forme en vertu de l'équation suivante :

$$\begin{array}{l} CO^2H^2 + H^3N + C^6H^7N \\ -\ O^2 \qquad H^2 \qquad\quad H^2 \\ \hline CO\,H^2 + HN + C^6H^5N \end{array}$$

qui est calquée sur celle de l'urée et de la flavine.

Ainsi, voilà un premier fait acquis à la science. Il y a des alcalis dont les sels, considérés comme neutres dans la notation ordinaire, sont des sels biacides.

Nicotine.

La nicotine, la paranicine, la quinine et la cinchonine nous offrent des sels semblables, c'est-à-dire que ces alcalis

donnent des sels acides qu'on a regardés à tort comme des sels neutres.

Avant les dernières recherches de MM. Schlœsing et Barral, on considérait comme neutres les sels suivants :

Chlorhydrate.....	$C^5 H^7 N + Cl H$;
Chloroplatinate.....	$C^5 H^7 N + Cl^3 Pt^2 H$.

Or, M. Barral, qui a déterminé la densité de vapeur de la nicotine, trouve des nombres qui assignent à cet alcali l'équivalent $C^{10} H^{14} N^2 = 2$ volumes; de sorte que les sels précédents deviennent acides .

Bichlorhydrate.....	$C^{10} H^{14} N^2 + 2 Cl H$;
Bichloroplatinate...	$C^{10} H^{14} N^2 + 2 Cl^3 Pt^2 H$.

D'un autre côté, M. Schlœsing a déterminé la quantité d'acide sulfurique saturée par la nicotine, et il trouve aussi pour le

Sulfate neutre.....	$2 C^{10} H^{14} N^2 + SO^4 H^2$.

Chloronicine.

M. Saint-Evre a décrit deux alcalis obtenus par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur les espèces nitrées de deux hydrocarbures, dont l'un chloré.

Ces deux derniers renferment :

Paranicène.....	$C^{10} H^{12}$	$= 2$ volumes.
Chloronicène.....	$C^{10} H^{10} Cl^2$	

Leurs espèces nitrées sont (en représentant NO^2 par X) :

Paranicène nitré.....	$C^{10} H^{11} X$;
Chloronicène binitré....	$C^{10} H^8 Cl^2 X^2$.

Par le sulfhydrate d'ammoniaque, elles fournissent :

La paranicine.....	$C^{10} H^{13} N$;
La chloronicine.....	$C^{10} H^{12} Cl^2 N^2$;

dont les chlorhydrates et les chloroplatinates sont, pour

La paranicine..... $\begin{cases} C^{10} H^{13} N + Cl H, \\ C^{10} H^{13} N + Cl^3 pt H; \end{cases}$

La chloronicine.... $\begin{cases} C^{10} H^{12} Cl^2 N^2 + 2 Cl H, \\ C^{10} H^{12} Cl^2 N^2 + 2 Cl^3 pt H. \end{cases}$

Il est vrai que M. Saint-Evre dédouble la formule de la chloronicine, en considérant comme neutres les sels qui, suivant nous, sont acides; ainsi il écrit :

Paranicine..... $C^{10} H^{13} N + Cl H$;
Chloronicine..... $C^5 H^6 Cl N + Cl H$.

La chloronicine ainsi notée offre un nombre pair, et si, néanmoins, nous rejetons cette formule, c'est à cause de l'origine et de la formation de la chloronicine qui ne permettent pas de donner à cet alcali un autre carbone qu'à la paranicine.

Remarquons, d'un autre côté, que la chloronicine est une *nicotine bichlorée*, et nous avons dit plus haut que les sels correspondants, qui ont été obtenus avec la nicotine normale, sont précisément acides.

Enfin, ajoutons que M. Saint-Evre a encore constaté que les sels de chloronicine, qu'il considère comme neutres, sont acides aux papiers réactifs.

Quinine et cinchonine.

La quinine et la cinchonine donnent aussi des sels acides. Ainsi ceux de quinine renferment :

Chlorhydrate neutre..... $C^{19} H^{22} N^2 O^2 + Cl H$;
Bichlorhydrate..... $C^{19} H^{22} N^2 O^2 + 2 Cl H$;
Bichloroplatinate..... $C^{19} H^{22} N^2 O^2 + 2 Cl^2 pt H$.

On a, avec la cinchonine :

Bichlorhydrate..... $C^{19} H^{22} N^2 O + 2 Cl H$;
Bichloroplatinate..... $C^{19} H^{22} N^2 O + 2 Cl^2 pt H$;

la cinchonine donne en outre des sels neutres.

Les sels neutres de ces deux alcalis ont été considérés, nous ne savons trop pourquoi, comme des sels basiques, et leurs sels acides comme des sels neutres, et cependant ces derniers s'obtiennent en présence d'un grand excès d'acide.

Naphtalidam et semi-benzidam.

Ces deux alcalis nous offrent aussi des sels acides que l'on considère comme neutres.

Voici comment on les formule par rapport à l'aniline et à la napthalidam :

Aniline.....	$C^{6} H^{7} N$;
Semi-benzidam.....	$C^{3} H^{4} N$;
Naphtalidam.....	$C^{10} H^{9} N$;
Semi-naphtalidam.....	$C^{5} H^{5} N$.

La semi-benzidam offrirait donc une somme impaire. Mais pour voir que ces rapports ne sont pas exacts, il suffit de remonter à l'origine de la formation de ces alcalis. En effet, l'on a, avec la benzine et la naphtaline, en employant successivement l'acide nitrique et le sulfhydrate d'ammoniaque, et en représentant $H^{2} N$ par Ad :

Benzine.....	$C^{6} H^{6}$ = 2 volumes;
Benzine nitrée.....	$C^{6} H^{5} X$;
Benzine amidée..... (Aniline.)	$C^{6} H^{5} Ad$;
Benzine binitrée.....	$C^{6} H^{4} X^{2}$;
Benzine biamidée..... (Semi-benzidam.)	$C^{6} H^{4} Ad^{2}$;
Naphtaline.....	$C^{10} H^{8}$;
Naphtaline nitrée.....	$C^{10} H^{7} X$;
Naphtaline amidée..... (Naphtalidam.)	$C^{10} H^{7} Ad$;
Naphtaline binitrée...	$C^{10} H^{6} X^{2}$;
Naphtaline biamidée.. (Semi-naphtalidam.)	$C^{10} H^{6} Ad^{2}$.

Ajoutons que parmi les nombreux dérivés de la benzine et de la naphtaline, on n'a pas un seul exemple de dédoublement en C^3 et C^5.

Si l'on dédouble la semi-benzidam en C^2H^2Ad, c'est parce que sous cette dernière forme elle se combine avec H Cl pour donner un sel que l'on considère comme neutre, et qui ne peut être, d'après ce que nous venons de dire, qu'un sel acide.

On n'a pas étudié les sels de semi-napthalidam, mais on l'a représentée avec C^5, par analogie avec la semi-benzidam.

Benzidine.

La benzidine se représente dans la notation ordinaire par $C^{12}H^{12}N^2$, et elle se combine avec 2 HCl, 2 Cl^3 pt H, etc. Si nous dédoublons cet alcali, pour rentrer dans la notation unitaire, nous aurons une somme impaire; si nous lui laissons pour le carbone C^{12}, alors les sels de benzidine deviendront des bisels. Avons-nous une raison pour les considérer comme tels?

Remontons à la formation de cet alcali; il s'obtient en traitant par le sulfhydrate d'ammoniaque, soit l'azotobenzide, soit l'azoxibenzide.

Dans la notation ordinaire, on représente

La benzine par.....	$C^{12}H^{12}$;
La benzine nitrée par.	$C^{12}H^{10}N^2O^4$;
L'azoxibenzide par...	$C^{12}H^{10}N^2O^2$;
L'azotobenzide par...	$C^{12}H^{10}N^2$;
La benzidine par ...	$C^{12}H^{12}N^2$;
Son chlorhydrate par	$C^{12}H^{12}N^2 + H^2Cl^2$.

Cette série paraît bien notée; mais d'après nos expériences, l'azotobenzide, traitée par l'acide nitrique, donne une espèce nitrée qui renferme, toujours dans la notation ordinaire,

$$C^{12}H^9(NO^2)O^2,$$

ce qui est impossible à cause des fractions d'équivalents H' et N.

Il faut donc, toujours dans la notation ordinaire, représenter ce corps par $C^{24}H^{18}(N^2O^4)O^4$. L'azotobenzide et la benzidine, s'obtenant avec l'azoxibenzide, doivent renfermer le même carbone que cette dernière, c'est-à-dire C^{24}, puisque l'azoxibenzide nitrée renferme ce nombre d'atomes de carbone. La séric précédente doit donc s'écrire ainsi :

	Notation ordinaire.	Notation unitaire.
La benzine.....	$C^{12}H^{12} = 4$ volumes,	$C^6H^6 = 2$ volumes;
La benzine nitrée.	$C^{12}H^{10}(N^2O^4)$,	C^6H^5X;
L'azoxibenzide....	$C^{24}H^{20}N^4O^4$,	$C^{12}H^{10}N^2O^2$;
L'azoxibenzide nit.	$C^{24}H^{18}(N^2O^4)N^4O^4$,	$C^{12}H^9XN^2O^2$;
L'azotobenzide...	$C^{24}H^{20}N^4$,	$C^{12}H^{10}N^2$;
La benzidine.....	$C^{24}H^{24}N^4$,	$C^{12}H^{12}N^2$;
Son bichlorhydrate	$C^{24}H^{24}N^4 + 2H^2Cl^2$;	$C^{12}H^{12}N^2 + 2HCl$;

donc, les sels de benzidine sont des bisels.

Cyaniline.

La cyaniline ne donne encore, suivant nous, que des sels acides. Cet alcali s'obtient en traitant l'aniline par le cyanogène; les deux corps s'unissent simplement en donnant

$$C^2N^2 + 2C^6H^7N = C^{14}H^{14}N^4 \text{ cyaniline.}$$

Mais la cyaniline ainsi notée se combine avec $2ClH$, $2NO^3H$, etc., c'est-à-dire qu'elle ne donne, suivant nous, que des sels acides. Il est vrai qu'on pourrait en faire des sels neutres, en dédoublant les formules ainsi :

$$C^6H^7N^2 + ClH;$$

mais alors la somme de l'hydrogène et de l'azote serait impaire. Consultons l'analogie.

Non-seulement l'aniline normale se combine avec le cyanogène, mais aussi la *mélaniline;* or celle-ci repré-

sente 2 équivalents d'aniline dans lesquels H est remplacé par Cy.

Si nous appelons *dianiline* le résultat de la condensation de 2 équivalents d'aniline en une molécule unique, nous aurons:

Dianiline normale. $\left\{\begin{matrix}C^6H^7N\\C^6H^7N\end{matrix}\right\} = C^{12}H^{14}N^2$, inconnue;

Dianiline cyanée.. $\left\{\begin{matrix}C^6H^7N\\C^6H^6CyN\end{matrix}\right\} = C^{13}H^{13}N^3$, mélaniline.

Ces deux espèces se combinent directement avec le cyanogène, et l'on a alors :

Cyanodianiline normale... $\left\{\begin{matrix}C^6H^7N\\C^6H^7N\end{matrix}\right\} + Cy^2 = C^{14}H^{14}N^4$, cyaniline;

Cyanodianiline cyanée.... $\left\{\begin{matrix}C^6H^7N\\C^6H^6CyN\end{matrix}\right\} + Cy^2 = C^{15}H^{13}N^5$, cyamélaniline.

Cette analogie entre le mode de formation de la cyaniline et de la cyamélaniline est si complète, la connexion des formules est si évidente, qu'il nous paraît impossible de séparer ces deux corps. Or, la formule de la cyamélaniline ne peut pas se dédoubler (elle suit d'ailleurs notre loi de divisibilité); donc la cyaniline, quoique possédant une formule divisible, ne doit pas se dédoubler.

La *stibéthine* nous montre bien clairement qu'il y a des alcalis qui ne donnent que des bisels.

Le stibéthyle, que l'on a comparé à un métal, se combine directement avec le chlore, le brome, l'iode, l'oxygène, pour former des chlorure, bromure, etc., de stibéthyle ou de stibéthylium.

Dans la notation ordinaire, ces sels ne peuvent s'écrire qu'ainsi:

Stibéthyle..... $C^{12}H^{20}Sb^2 = 4$ volumes;
Bichlorure..... $C^{12}H^{20}Sb^2 + Cl^4$;
Bibromure..... $C^{12}H^{20}Sb^2 + Br^4$;
Bi-iodure..... $C^{12}H^{20}Sb^2 + I^4$;

Bioxyde.	$C^{12} H^{30} Sb^2 + O^2$;
Bisulfure.	$C^{12} H^{30} Sb^2 + S^2$;
Binitrate.	$C^{12} H^{30} Sb^2 + 2 N^2 O^6 H^2$;

puisque la division donnerait des $\frac{1}{2}$ équivalents.

Comme la question que nous agitons ici est indépendante des théories sur l'arrangement des atomes, nous pouvons donc comparer les sels précédents aux sels d'ammonium, ou aussi aux sels d'ammoniaque. Alors nous dirons que les combinaisons précédentes sont les sels d'un alcali que nous nommerons *stibéthine* et que nous représenterons par $C^{12} H^{26} Sb^2$; le stibéthyle en serait l'hydrure $C^{12} H^{26} Sb^2 + H^4$. Le chlore, le brome, etc., mis en présence de cet hydrure, lui enlèveraient H^4 pour former $H^4 Cl^4$, $H^4 Br^4$, etc., et ces acides resteraient en combinaison avec la stibéthine; on aurait :

	Notation ordinaire.	Notation unitaire.
Stibéthine.	$C^{12} H^{26} Sb^2$,	$C^6 H^{13} Sb$;
Bihydrure	$C^{12} H^{26} Sb^2 + 2 H^2$,	$C^6 H^{13} Sb + H^2$;
Bichlorhydrate.	$C^{12} H^{26} Sb^2 + 2 Cl^2 H^2$,	$C^6 H^{13} Sb + 2 Cl H$;
Bibromhydrate.	$C^{12} H^{26} Sb^2 + 2 B^2 H^2$,	$C^6 H^{13} Sb + 2 BH$;
Bi-iodhydrate. .	$C^{12} H^{26} Sb^2 + 2 I^2 H^2$,	$C^6 H^{13} Sb + 2 IH$;
Bihydrate. . .	$C^{12} H^{26} Sb^2 + 2 OH^2$,	$C^6 H^{13} Sb + OH^2$;
Bisulfhydrate. .	$C^{12} H^{26} Sb^2 + 2 SH^2$;	$C^6 H^{13} Sb + SH^2$.

Dans la notation ordinaire, les sels de stibéthyle ou de stibéthine sont donc des bisels, et ils restent tels dans la notation unitaire.

Une nouvelle question s'élève ici : les alcaloïdes qui, comme la semi-benzidam, la cyaniline et la stibéthine, se combinent avec 2 équivalents d'acides, peuvent-ils donner aussi des sels à un seul équivalent? Dans ce cas, ces alcaloïdes différeraient des autres, en ce qu'ils auraient seulement une tendance à former des bisels plutôt que des sels neutres; dans le cas contraire, il y aurait des bases bi-acides, comme il y a des acides bibasiques; c'est-à-dire qu'il y aurait des

bases dont les sels neutres renfermeraient 2 équivalents d'acides monobasiques.

Les faits que nous avons cités plus haut, prouvent bien, en tous cas, qu'il ne suffit pas d'obtenir un sel avec un alcali pour déterminer l'équivalent, ou plutôt la molécule de celui-ci ; car si l'on n'a qu'une seule série de sels, on ne peut pas toujours savoir si elle correspond aux sels neutres ou aux sels acides.

ANOMALIES DES SELS DES OXYDES (R^2O^3).

Dans la notation ordinaire, mais toujours en dédoublant les atomes des métaux, on représente :

L'oxyde ferreux par.....	F^2O ;
L'oxyde manganeux par.....	Mn^2O ;
L'oxyde ferrique par.....	F^4O^3 ;
L'oxyde manganique par.....	Mn^4O^3 ;
L'oxyde chromique par.....	Cr^4O^3 ;
Le chlorure ferrique par.....	Cl^6F^4 ;
Le nitrate ferrique par.....	$O^{18}N^6F^4$;
Le nitrate chromique par.....	$O^{18}N^6Cr^4$;
L'acétate ferrique par.....	$C^{12}O^{12}H^{18}F^4$;
L'acétate chromique par.....	$C^{12}O^{12}H^{18}Cr^4$.

Pour passer à la notation unitaire, il faut diviser en deux les formules des combinaisons monobasiques, c'est-à-dire que, en laissant aux oxydes les formules précédentes, il faut représenter :

Le chlorure ferrique par.....	Cl^3F^2 ;
Le nitrate ferrique par.....	$O^9N^3F^2$;
Le nitrate chromique par.....	$O^9N^3Cr^2$;
L'acétate ferrique par.....	$C^6O^6H^9F^2$;
L'acétate chromique par.....	$C^6O^6H^9Cr^2$.

Mais alors la composition de ces sels ne s'accorde pas avec la loi des nombres pairs.

Nous pourrions nous arrêter là, et faire voir que, si la loi des nombres pairs n'était pas juste, on pourrait la remplacer par la suivante :

I. *Les combinaisons monobasiques des sesquioxydes renferment les dyades en nombre impair.*

II. *Toutes les autres combinaisons de la chimie les renferment en nombre pair.*

Cette loi serait sans exception, et servirait exactement comme l'autre à juger, entre certaines limites, si une formule est fausse ou non.

Mais la première loi me paraît préférable à cause de sa simplicité, et voici de quelle manière on peut faire disparaître l'exception apparente des sels des sesquioxydes.

Comment détermine-t-on l'équivalent d'un oxyde? En pesant la quantité de cet oxyde, qui déplace OK^2 de ses combinaisons, ou qui est déplacée par OK^2, pris comme terme de comparaison; ou, ce qui revient au même, en pesant la quantité de cet oxyde qui se combine avec SO^3 pour former un sel neutre.

Or, OK^2, ONa^2, OBa^2, OF^2, OMn^2 $OF^{\frac{4}{3}}$, $OMn^{\frac{4}{3}}$, $OAl^{\frac{4}{3}}$, etc., forment des sels neutres avec SO^3; donc, si OF^2 est l'équivalent du peroxyde de fer, $OF^{\frac{4}{3}}$ doit être l'équivalent du peroxyde, et non O^3F^4 qui représente 3 équivalents.

Comment détermine-t-on l'équivalent d'un métal? En pesant la quantité de ce métal, qui chasse d'un sulfate ou H^2, ou K^2, ou Pb^2, ou Ag^2, etc.; ou bien, qui est chassé de son sulfate par H^2, K^2, Pb^2, Ag^2, etc.

Or, K^2, Na^2, Ba^2, Fe^2, Mn^2, Cr^2, $F^{\frac{4}{3}}$, $Mn^{\frac{4}{3}}$, $Cr^{\frac{4}{3}}$, etc., se déplacent mutuellement de leurs combinaisons neutres pour reformer d'autres combinaisons neutres; donc, si F^2 est l'équivalent du fer, $F^{\frac{4}{3}}$ en est aussi l'équivalent.

Je l'ai déjà dit plus haut (*voir* équivalents), un corps peut avoir plusieurs équivalents ; cela dépend des fonctions que remplit ce corps. Le fer a 2 équivalents basiques, $F^2 = 350$ et $F^{\frac{4}{3}} = \frac{2}{3}\,350$. Lorsque F^2 entre dans une combinaison, il lui imprime certaines propriétés qui la font immédiatement reconnaître, même sans l'analyse, pour un sel *ferreux;* et lorsque c'est $F^{\frac{4}{3}}$ qui entre dans la même combinaison, il lui imprime aussi des propriétés caractéristiques qui la font reconnaître pour un sel *ferrique*.

F^2 et $F^{\frac{4}{3}}$ se comportent comme deux métaux dont les combinaisons offrent plus de différence qu'il n'en existe entre un sel de fer et un sel de nickel. Au lieu de dire que F^2 représente l'équivalent du fer qui *correspond aux sels ferreux*, et que $F^{\frac{4}{3}}$ représente l'équivalent du fer qui *correspond aux sels ferriques*, disons simplement que F^2 est l'équivalent ferreux, et $F^{\frac{4}{3}}$ l'équivalent ferrique ; ou bien encore que F^2 est l'équivalent du ferrosum et $F^{\frac{4}{3}}$ l'équivalent du ferricum.

Puisque nous représentons l'équivalent des corps simples par des lettres entières, faisons-en autant pour le ferricum, et convenons de représenter $F^{\frac{4}{3}}$ par $\overset{\vee}{F}{}^2$: alors, voici comment, sans hypothèse et en restant constamment sur le terrain des nombres proportionnels, nous écrirons les formules des sels ferreux, ferriques, chromiques, aluminiques, etc. :

Oxyde ferreux ou de ferrosum...	OF^2 ;
Oxyde ferrique ou de ferricum..	$O\overset{\vee}{F}{}^2$;
Oxyde ferrosoferrique.....	$OF\overset{\vee}{F}$;
Acétate ferreux.....	$C^2O^2H^3F$;
Acétate ferrique.....	$C^2O^2H^3\overset{\vee}{F}$;
Acétate aluminique..	$C^2O^2H^3Al$.

La somme des dyades est donc toujours un nombre pair.

Je représenterai désormais tous les protoxydes par R^2O; j'admettrai un protoxyde d'aluminium, d'antimoine et de bismuth, qui s'écriraient, dans la notation de Berzelius, AlO, SbO, BiO; en conséquence, tous les protoxydes seront:

Potasse.....	K^2O;
Oxyde d'aluminosum... ...	Al^2O, inc.;
Oxyde de ferrosum.....	F^2O;
Oxyde d'antimonosum.....	Sb^2O, inc.;
Oxyde de bismuthosum.....	Bi^2O;
Oxyde de cuprosum.....	Cu^2O;
Oxyde de mercurosum.....	Hg^2O;
Oxyde de platinosum.....	Pt^2O.

Alors tous les sesquioxydes se noteront de la manière suivante $\left(v = \frac{2}{3}\right)$:

Oxyde d'aluminicum	$\overset{\blacktriangledown}{Al^2}O$;
Oxyde de céricum.....	$\overset{\blacktriangledown}{Cl^2}O$;
Oxyde de manganicum.....	$\overset{\blacktriangledown}{Mn^2}O$;
Oxyde de ferricum.....	$\overset{\blacktriangledown}{F^2}O$;
Oxyde de cobalticum	$\overset{\blacktriangledown}{Co^2}O$;
Oxyde de nickelicum.	$\overset{\blacktriangledown}{Ni}O$;
Oxyde d'antimonicum.....	$\overset{\blacktriangledown}{Sb^2}O$;
Oxyde de bismuthicum.	$\overset{\blacktriangledown}{B^2}O$;
Oxyde d'iridoïcum.....	$\overset{\blacktriangledown}{I^2}O$;
Oxyde de rhodicum.....	$\overset{\blacktriangledown}{Rh^2}O$;
Oxyde de ruthenoïcum.....	$\overset{\blacktriangledown}{Ru^2}O$.

Les bioxydes se noteront ainsi $\left(— = \frac{1}{2}\right)$:

Oxyde de cupricum..... $\overline{Cu}^2O$;
Oxyde de mercuricum..... $\overline{Mg}^2O$;
Oxyde de platinicum..... $\overline{Pt}^2O$;
Oxyde de palladicum ..... $\overline{Pd}^2O$;
Oxyde d'iridicum..... ... $\overline{I}^2O$;
Oxyde d'osmicum..... $\overline{Os}^2O$;
Oxyde de ruthenicum..... $\overline{R}^2O$;
Oxyde de stannicum..... $\overline{Sn}^2O$;
Oxyde de titanicum..... $\overline{Ti}^2O$.

DEUXIÈME SECTION.

DIVISIBILITÉ DES ATOMES.

FORMULES DES SELS NEUTRES, ACIDES, BASIQUES, ANHYDRES ET HYDRATÉS.

Le résultat auquel je viens d'arriver, est exactement le même que celui auquel j'étais déjà parvenu, il y a quelques années, en me basant sur des spéculations atomiques.

J'ai dit que je voulais asseoir mon système sur des faits, et non sur des hypothèses : si donc je reviens, pour un instant, aux atomes, c'est afin de mieux faire comprendre ma pensée, en l'exprimant de deux manières différentes; et aussi parce que, si je ne faisais voir que ce système n'est pas en contradiction avec la théorie atomique, je risquerais de le voir rejeté par la plupart des chimistes.

Lorsque j'essayai de ranger les sels des sesquioxydes dans la classification dont j'ai donné la première ébauche, il y a une quinzaine d'années, je rencontrai une difficulté qui m'arrêta longtemps. Je cherchais à faire rentrer tous les sels d'un même acide dans la même formule. La plupart des sels se prêtaient assez bien à ma manière de voir, excepté les sels des sesquioxydes et certains sels doubles. Je

désirais obtenir, avec les sulfates par exemple, une série unique dans le genre de la suivante :

$$SO^4H^2,$$
$$SO^4K^2,$$
$$SO^4KH,$$
$$SO^4KMg,$$
$$SO^4R^2 + nH^2O,$$
$$+ nR^2O,$$
$$+ nRHO.$$

Mais les sels ferriques, aluminiques, etc., sortaient de cette série, puisqu'on a :

Sulfate ferrique..... $S^3O^{12}F^4$;
Sulfate aluminopotassique.... $S^4O^{16}K^2Al^4$.

Je remplaçai alors les équivalents ordinaires des sesquioxydes par ceux-ci :

$$F^{\frac{4}{3}}O, \quad Al^{\frac{4}{3}}O, \quad Cr^{\frac{4}{3}},$$

ou par

$$\dot{F}^2O, \quad \dot{Al}^2O, \quad \dot{Cr}^2O;$$

c'est-à-dire que j'arrivai au même résultat que celui auquel je parvins plus tard, en partant de la loi des nombres pairs ; et je pus faire rentrer les sulfates précédents dans le *type* sulfate :

Sulfate ferrique..... $SO^4\dot{F}^2$;
Sulfate aluminopotassique... $SO^4\dot{Al}^{\frac{3}{2}}K^{\frac{1}{2}}$.

Mais en me servant de cette expression *type*, j'appelle l'attention sur la difficulté qui existe dans le système que je présente. L'idée d'un type éveille l'idée d'arrangement, par conséquent celle d'atomes ; or, les formules précédentes, qui, au point de vue des nombres proportionnels, sont irréprochables, deviennent absurdes dans le système atomique, puisqu'on y voit figurer des fractions d'atomes.

Cependant, pour établir ma classification, je me suis appuyé sur la théorie des atomes, sur cette idée que, dans

les corps analogues, la disposition des atomes est la même. En voyant les formules du sulfate ferreux et du sulfate ferrique

$$SO^4F^2 \quad \text{et} \quad S^3O^{12}F^4,$$

je ne concevais pas comment ces deux sels pouvaient être, l'un et l'autre, des sulfates, puisque, renfermant des nombres d'atomes très-différents, ils ne devaient pas avoir le même arrangement atomique. C'est alors que je me suis demandé si les atomes des chimistes ne seraient pas divisibles.

On sait combien les métaphysiciens sont peu d'accord sur la divisibilité de la matière. Est-elle ou non divisible à l'infini ? La thèse et l'antithèse nous sont également incompréhensibles. Cependant la loi des combinaisons en proportions définies semble avoir donné gain de cause à ceux qui prétendent que la matière est composée d'atomes indivisibles; aussi presque tous les chimistes admettent-ils l'existence de ces atomes.

Mais quand même nous accorderions qu'il y a une limite à la divisibilité de la matière, rien ne nous obligerait à voir dans les atomes des chimistes la limite même de cette divisibilité; et nous pourrions très-bien concevoir la cause de la loi en proportions définies, en supposant que les atomes chimiques ne sont que des groupes moléculaires composés d'un certain nombre de petits atomes. Quelques physiciens sont même allés plus loin ; car, tout en admettant l'existence de ces groupes moléculaires, ils les ont supposés divisibles à l'infini.

Berzelius, à qui la théorie atomique doit tant de perfectionnements, s'est fortement élevé contre l'idée de la divisibilité des atomes. Cependant, il admettra que les corps gazeux renferment le même nombre d'atomes sous le même volume, et, par conséquent, que si Cl et H représentent 1 atome d'hydrogène et de chlore, $Cl^{\frac{1}{2}}H^{\frac{1}{2}} = 1$ vol. repré-

sente aussi 1 atome d'acide chlorhydrique. L'atome de chlore et d'hydrogène sont donc, dans cette hypothèse, au moins divisibles en deux. Celui de chlore est même divisible en 4 parties, puisque dans un volume de perchlorure de phosphore il entre $\frac{1}{4}$ de volume. Certainement il est absurde de dire, d'un côté, que les atomes sont indivisibles, et, de l'autre, de les considérer, dans certains cas, comme susceptibles de division. Mais tel n'est pas notre cas; nous disons que la *petite masse* d'oxygène qui entre constamment, avec le même poids 100, dans toutes les combinaisons, petite masse que les chimistes nomment *atome*, est encore divisible. La contradiction est dans les paroles de Berzelius, qui admet l'existence d'un atome de soufre indivisible, d'un atome de phosphore également indivisible, et qui, en même temps, admet que le soufre et le phosphore peuvent donner les modifications *a*, *b*, *c*; modifications qui existent, d'après Berzelius, dans les atomes mêmes du soufre et du phosphore. Aussi représente-t-il les trois acides phosphoriques par $P^{a}O^{5}$, $P^{b}O^{5}$, $P^{c}O^{5}$. Or, supposer qu'un atome est susceptible de modification, n'est-ce pas admettre qu'il est divisible?

Dans notre système, que disons-nous? Que l'atome du phosphore *a* n'est pas indivisible, que c'est un groupe de 12 petits atomes par exemple, et arrangés d'une certaine façon; que le phosphore *b* est un groupe de 8 petits atomes, et le phosphore *c* un groupe de 6 petits atomes; et que si le premier se représente par P, le second sera $P^{\frac{2}{3}}$, le dernier $P^{\frac{1}{2}}$. Bien entendu, nous citons au hasard les nombres 12, 6, 3; car nous ne savons même pas si le phosphore *c* ne renferme pas de plus petits atomes que le phosphore *a*.

Cette hypothèse n'est-elle pas en parfaite harmonie avec la théorie atomique; n'est-elle pas confirmée par l'expérience? En effet, on sait que 2, 3, 4, 5, etc., molécules de méthylène CH^{2}, en se réunissant, peuvent donner naissance

à plusieurs corps différents : l'éthérène C^2H^4, le propylène C^3H^6, le butyrène C^4H^8, l'amylène C^5H^{10}, etc. On sait même que le méthyle et l'hydrure d'éthyle C^2H^6 renferment l'un et l'autre le même nombre d'atomes sous le même volume, et que, par conséquent, le phosphore *a* pourrait bien ne différer du phosphore *b* que par l'arrangement des petits atomes et non par leur nombre.

La divisibilité des atomes ordinaires, ou de nos molécules, étant admise, supposons qu'une molécule de fer, pesant 350, soit composée de 24 petits atomes f^{24}, ou mieux, pour en faire une dyade, de $(f^{12})^2$ correspondant à H^2; nommons ce groupement du *ferrosum* égale F^2.

D'après ce que nous venons de dire, si 16 de ces petits atomes se réunissaient pour faire un autre groupe binaire, on aurait un corps différent du précédent; nommons-le *ferricum* et représentons-le par $(f^8)^2 = \dot{F}^2$.

Voici maintenant comment nous écririons la formule des oxydes ferreux et ferrique :

Oxyde ferreux.....	$O(f^{12})(f^{12}) = OF^2$;
Oxyde ferrique.....	$O(f^8)(f^8) = O\dot{F}^2$;
Oxyde ferrosoferrique.....	$O(f^{12})(f^8) = O\dot{F}F$.

Cette notation est semblable à la suivante par laquelle on peut représenter les éthers (le méthylène égale M, le méthyle, l'éthyle, le propyle, etc., égale M, E, P, etc.) :

Hydrate de méthylène....	$OH^2(M)(M) = OM^2$;
Hydrate d'éthérène.....	$OH^2(M^2)(M^2) = O\,Et^2$;
Hydrate de méth. et d'éth.	$OH^2(M)(M^2) = OM\,Et$;
Hydrate de propylène....	$OH^2(M^3)(M^3) = OP^2$;
Hydrate d'éth. et de propyl.	$OH^2(M^2)(M^3) = O\,Et\,P$;
Hydrate de valérène	$OH^2(M^5)(M^5) = OV^2$;
Hydrate d'éth. et de valér..	$OH^2(M^2)(M^5) = O\,Et\,V$.

La molécule f^{24}, en entrant dans un sel, lui imprime des

propriétés différentes de celles que lui donne la molécule f^{16}. On peut donc dire, en quelque sorte, qu'un sel ferreux ne renferme pas le même métal qu'un sel ferrique; et cela, avec tout autant de raison que l'on dit qu'un sel de méthylène ne renferme pas le même carbure d'hydrogène qu'un sel d'éthérène.

C'est à la présence de l'un ou de l'autre de ces métaux qu'on doit attribuer la couleur des sels ferreux et des sels ferriques. On admet généralement que la couleur verte des premiers est due au protoxyde qu'ils renferment, et la couleur rouge des seconds au peroxyde. Mais l'existence de ces oxydes dans les sels n'est nullement démontrée, et elle est même impossible, si l'on admet les atomes de M. Gerhardt; d'ailleurs le perchlorure de fer est rouge et ne renferme pas d'oxygène.

Je ne dois pas omettre de citer un cas, embarrassant au premier aspect, que peuvent présenter les sels ferriques, mercuriques ou platiniques.

Je suppose qu'on fasse agir le bichlorure de platine sur une matière organique, sur de l'aniline par exemple, et qu'un atome d'hydrogène enlève du chlore au bichlorure pour former de l'acide chlorhydrique et un nouveau composé contenant du protochlorure de platine et le reste de l'aniline,

$$Cl^2\,\overline{Pt}^2 + C^6\,H^7\,N = (Cl\,Pt + C^6\,H^6\,N) + H\,Cl.$$

On voit, d'après cette équation, que le nouveau composé renfermerait une somme impaire 9. Faisons d'abord disparaître l'arrangement hypothétique en supprimant le signe +, et écrivons tout simplement C^6H^6ClNPt. Nous ignorons si dans ce composé le chlore est en combinaison ou non avec le platine, par conséquent si ce métal s'y trouve à l'état de platinosum ou de platinicum. Puisque, en y supposant la présence du platinosum, nous avons une somme impaire, faisons disparaître celle-ci en admettant que le

platine est à l'état de platinicum $C^6 H^6 Cl N pt^2 = A$, et prouvons maintenant que ce n'est pas une hypothèse gratuite. Pour cela, faisons subir diverses métamorphoses au nouveau composé en le traitant par l'ammoniaque, par l'eau, par l'acide chlorhydrique, par la potasse, etc. Je dis que, dans tous les composés que l'on obtiendra ainsi, le platine y sera toujours à l'état de platinicum, et que, en définitive, il pourra toujours réapparaître sous la forme d'un composé platinique, soit de chlorure, soit d'oxyde platinique, et non sous celle d'un composé platineux.

Combinons-le d'abord avec l'ammoniaque, nous aurons

$$C^6 H^6 Cl N pt^2 + H^3 N = C^6 H^9 Cl N^2 pt^2 = B.$$

Chauffons B pour lui faire perdre du chlorure d'ammonium,

$$C^6 H^9 Cl N^2 pt^2 - Cl H^4 N = C^6 H^5 N pt^2 = C.$$

Décomposons C par l'eau sous l'influence de la potasse, nous aurons

$$C^6 H^5 N pt^2 + H^2 O = C^6 H^7 N + pt^2 O;$$

c'est-à-dire que nous aurons régénéré l'aniline et une combinaison platinique.

Traitons aussi A et B par l'eau et la potasse, nous aurons :

A. $C^6 H^6 N Cl pt^2 + H^2 O = C^6 H^7 N + H Cl + pt^2 O,$

B. $C^6 H^9 N^2 Cl pt^2 + H^2 O = C^6 H^7 N + Cl H^4 N + pt^2 O.$

Qu'on le remarque, nous n'avons pas enlevé du chlore dans la première réaction, mais de l'acide chlorhydrique; or, si l'on avait de l'hydrochlorate de chlorure platinique $Cl^3 H pt^2$ et si on lui enlevait du chlore à l'état d'acide chlorhydrique, on n'altérerait pas l'état du sel, qui resterait toujours un sel platinique.

Supposons que le chlorure platinique, en agissant sur l'aniline, perde tout son chlore à l'état d'acide chlorhy-

drique, le platine resterait toujours, dans le nouveau composé, à l'état de platinicum

$$Cl^2\,pt^2 + C^6\,H^7\,N = pt^2\,C^6\,H^5\,N + H^2\,Cl^2;$$

car nous venons de voir que $pt^2\,C^6\,H^6\,N$, sous l'influence de l'eau, régénérerait $pt^2\,O$.

Pour obtenir une combinaison de platinosum, il faudrait enlever Cl et non ClH.

On traite un des sels de Reiset à base de $Pt\,H^6\,N^2$ par le chlore, et l'on obtient un sel de Gros à base de $Cl\,Pt\,H^6\,N^2$. Dans cette dernière base, la somme est impaire 9; mais quoiqu'elle ne renferme que 1 équivalent de chlore pour 1 équivalent de platine, ce métal y est à l'état de platinicum $Cl\,pt^2\,H^5\,N$. C'est ce qui est prouvé par toutes les réactions des sels de Gros.

La divisibilité des atomes nous permettra encore de nous rendre compte de la difficulté, et même de la contradiction que les chimistes rencontrent lorsqu'ils veulent déterminer l'équivalent de certains corps, par exemple du manganèse.

On sait que, en partant de l'isomorphisme des permanganates avec les perchlorates, on est conduit à prendre le nombre 700 pour l'équivalent de ce métal, tandis que, par la même méthode, mais en partant de l'isomorphisme des manganates avec les sulfates, et des sels manganeux avec les sels calciques, magnésiques, etc., il faut adopter le nombre 350.

Avec la divisibilité des atomes, la difficulté disparaît, car nous représentons l'équivalent

de l'hydrogène par..... H^2;

du manganosum par..... $(m^{12})^2 = Mn^2$;

du manganicum par..... $(m^6)^2 = \overset{\blacktriangledown}{Mn}^2$;

des sulfates par..... $(S)\,O^4\,R^2$,

par conséquent celui

des manganates par.. $(m^{24})\,O^4\,R^2 = \overset{+}{Mn}\,O^4\,R^2$;

des perchlorates par. $(Cl)\,O^4\,R$,

par conséquent celui

des permanganates par $(m^{24})\,O^4\,R = \overset{+}{Mn}\,O^4\,R$;

c'est-à-dire que

le manganosum..	$(m^{12})^2 = Mn^2$	est l'équivalent du calcium, du magnésium Ca^2, Mg^2, et est isomorphe avec eux;
le manganicum..	$(m^8)^2 = \overset{v}{Mn}^2$	est l'équivalent du calcium et du ferricum f^2, et est isomorphe avec celui-ci;
le mangan.....	$(m^{24}) = \overset{+}{Mn}$	est l'équivalent du soufre et est isomorphe avec lui;
le manganore....	$(m^{24})^2 = \overset{+}{Mn}^2$	est l'équivalent du chlore Cl^2 et est isomorphe avec lui.

Le manganèse a donc plusieurs équivalents, cela dépend du rôle qu'il joue; c'est ce que nous avons déjà dit ailleurs.

Cette divisibilité des atomes nous permettra encore de concevoir pourquoi le carbonate de chaux étant isomorphe avec celui de magnésie, ces deux sels le sont encore avec la dolomie et les autres carbonates de ces deux bases, chose qui nous paraît incompréhensible dans le système atomique ordinaire. Le carbonate de chaux cristallise en rhomboèdre de 107 degrés environ, celui de magnésie en rhomboèdre de 105 degrés environ, tandis que celui de la dolomie est la moyenne des deux précédents, soit de 106 degrés environ. Pour plus de simplicité, prenons des figures planes ou des rhombes de 107 et de 105 degrés. Une molécule de sel double sera donc formée, d'après les idées ordinaires, de deux rhombes de 107 et de 105 degrés, et la réunion de ces deux rhombes donnera encore un rhombe, et de plus celui-ci sera de 106 degrés. Cela est aussi incompréhensible que la formation d'un cube par la superposition de deux cubes. Mais la difficulté sera bien autre si nous prenons un car-

bonate multiple égal $4\,CO^3Ca^2 + 3\,CO^3Mg^2 + 2\,CO^3Mn^2 + CO^3Fe^2$. Comment la juxtaposition de ces 10 rhombes pourrait-elle donner encore un rhombe dont l'angle serait à peu près la dixième partie des dix angles qui auraient servi à le former?

Reprenons notre système, et cette difficulté disparaîtra facilement. Admettons toujours que chaque molécule de métal renferme (m^{24}), et représentons-nous l'arrangement des molécules d'un carbonate par un rhombe dont les quatre angles seraient occupés par C et O^3, et dont le centre serait occupé par la molécule (Ca^{24}) ou par la molécule (mg^{24}), (mn^{24}), (fe^{24}). Ces molécules, en prenant la place les unes des autres, l'expérience le prouve, ne dérangeront pas sensiblement l'arrangement du rhombe. Enlevons de la molécule ou du groupe (Ca^{24}) 1, 2, 3, 4,..., 23 *petits atomes* de calcium, et remplaçons-les par 1, 2, 3, 4, ..., 23 petits atomes de magnésium, ou de manganèse, ou de fer, le nombre de ces petits atomes dans le groupe central étant toujours le même, la figure du rhombe sera toujours sensiblement la même. Nous pourrons avoir ainsi une série de carbonates dont les formules seront :

$$CO^3(Ca^{24}),$$
$$CO^3(mg^{24}),$$
$$CO^3(Ca^{12}\,mg^{12}),$$
$$CO^3(Ca^{12}\,mg^{6}\,mn^{6}),$$
$$CO^3(Ca\,mg^{3}\,mn^{4}\,f^{12}),$$

et qui, de plus, seront isomorphes.

On peut faire, sur la divisibilité des atomes, les remarques suivantes :

1°. Les dyades H^2, Cl^2, M^2, N^2, etc., ne peuvent pas être divisées en deux par les monades. Ainsi, qu'on fasse agir de l'oxygène, du soufre, du carbone, etc., sur elles, soit directement, soit indirectement, on n'obtiendra que des combi-

naisons qui renferment des dyades entières : OH^2, SH^2, CH^2, OCl^2, SCl^2, CCl^2, Ca^2N^2, etc.

2°. Les dyades peuvent se diviser en deux, sous l'influence d'une autre dyade, mais à condition que la demi-dyade enlevée sera remplacée par une demi-dyade quelconque, analogue ou non. C'est ainsi que l'on a HCl, HB, ClM, BM, H^3N, Cl^3N, etc.

3°. Les demi-dyades ou les atomes H, Cl, M, N, etc., peuvent, à leur tour, se diviser en $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{2}{3}$, $\frac{3}{5}$, etc., c'est-à-dire en une fraction simple, lorsqu'on les met en présence de dyades analogues, et à condition que la partie enlevée sera remplacée par une partie équivalente. Ainsi, on peut avoir OH^2, $OF^{\frac{3}{2}}H^{\frac{1}{2}}$, SO^4H^2, $SO^4K^{\frac{4}{3}}H^{\frac{2}{3}}$, etc.

4°. Enfin, les demi-dyades peuvent se diviser en toutes proportions sous l'influence de dyades qui ont une grande analogie avec elles, et toujours sous la condition de la substitution équivalente. C'est ainsi que l'on a $CO^3(Ca, Mg)^2$, $CO^3(Mg, Z, F, \ldots)^2$, etc.

Sur les sels doubles.

Laissons maintenant les hypothèses de côté et revenons aux nombres proportionnels, aux molécules.

Par les hypothèses précédentes et à l'aide de la loi des nombres pairs, j'ai voulu prouver, en définitive, que si la molécule de l'acide sulfurique est SO^4H^2, celles des sulfates aluminicopotassique, cobaltomagnésique et des autres sulfates doubles ou triples doivent toutes renfermer la même quantité de soufre ou d'oxygène, en un mot, doivent se mouler sur la molécule de l'acide sulfurique.

Si, dans les nombres proportionnels, l'on ne veut voir qu'un moyen de représenter la composition des corps, il est à peu près indifférent de formuler les sulfates doubles.

Ainsi :

$$SO^4K^2 + SO^4H^2,$$
$$SO^4K^2 + 3SO^4Al^2,$$
$$2SO^4K^2 + SO^4H^2,$$
$$6SO^4F^2 + 3SO^4f^2;$$

ou ainsi :

$$SO^4KH,$$
$$SO^4K^{\frac{1}{2}}Al^{\frac{3}{2}},$$
$$SO^4K^{\frac{4}{3}}H^{\frac{2}{3}},$$
$$SO^4F^{\frac{4}{3}}f^{\frac{2}{3}},$$

quoique la seconde manière soit plus simple.

Mais si, par les nombres proportionnels, nous voulons représenter les masses ou les molécules comparables par leurs propriétés physiques et chimiques, alors le choix des deux notations ne peut être indifférent, et suivant que nous adopterons l'une ou l'autre, nous arriverons à des conclusions différentes susceptibles d'être contrôlées par l'expérience.

Nous avons vu que la détermination du poids des molécules par le volume seul nous conduisait, dans plus de quatre-vingt-dix-neuf cas sur cent, à un résultat exact. Donc, il y a plus de quatre-vingt-dix-neuf à parier contre un que, si la molécule de l'eau est H^2O, et celle de l'hydrate de potasse (oxyde double d'hydrogène et de potassium) est $K^2O + H^2O$, ces deux molécules occuperont le même volume à l'état de vapeur, tandis qu'elles en occuperont un différent si $K^2O + H^2O$ ne représente pas la molécule de l'hydrate de potasse. Malheureusement il n'existe aucun oxyde double, aucun sel double dont on puisse prendre la densité de vapeur. Mais, à défaut de ces corps, il existe des combinaisons qui peuvent être comparées aux sels doubles, et dont on peut prendre la densité de vapeur, nous voulons parler de certains éthers mixtes et de quelques étheramides.

Pour plus de simplicité, prenons la théorie de l'éthyle,

théorie d'après laquelle il faudrait formuler de la manière suivante :

L'eau.....	OH^2,
L'éther.....	OE^2,
L'alcool (oxyde double).....	$OE^2 + OH^2$,
L'éther mixte de méthyle et d'éthyle.	$OE^2 + OM^2$.

Si ces formules représentent les molécules de ces quatre oxydes, elles devront toutes correspondre au même volume; mais il n'en est pas ainsi, car l'eau et l'éther occupent 2 volumes, tandis que l'alcool et l'éther mixte en occupent 4. Pour rendre ces corps comparables, il faut en prendre des volumes égaux, soit :

Eau.....	OH^2	= 2 volumes.
Éther.....	OE^2	= 2 »
Alcool.....	OEH	= 2 »
Éther mixte.....	OEM	= 2 »

L'oxyde d'éthyle, en se combinant avec l'oxyde de méthyle, se divise donc en deux; il se forme alors non une combinaison simple par l'addition des deux oxydes, mais une double décomposition,

$$OE^2 + OM^2 =$$
$$OEM + OME.$$

Par conséquent, il faut représenter :

L'acide carbonique par.....	$CO^3 H^2$;
Le carbonate d'éthyle par.....	$CO^3 E^2$;
Le carbonate d'éthyle et de méthyle par	CO^3 EM;
Le carbonate de potasse et d'hydr. par	CO^3 KH;

et non par

$$CO^3 K^2 + CO^3 H^2.$$

Cet argument, en tout cas, ne peut avoir de valeur que pour les personnes qui ne considéreraient pas l'eau et l'acide carbonique comme des acides bibasiques.

La densité des corps à l'état solide ou liquide nous conduit encore à la même conclusion. M. Dumas a remarqué que les volumes atomiques

de l'acide sulfurique..	$SO^4H^2 + 6Aq$,
de l'alun.....	$S^4O^{16}K^2Al^6 + 24Aq$,
du sulfate magnésique.	$SO^4Mg^2 + 6Aq$,

n'ont, entre eux, aucun rapport, si l'on emploie les formules précédentes, tandis que si l'on donne à ces trois corps le même type :

$$SO^4H^2 + 6Aq,$$
$$SO^4Mg^2 + 6Aq,$$
$$SO^4Al^{\frac{3}{2}}K^{\frac{1}{2}} + 6Aq,$$

leurs volumes atomiques deviennent sensiblement égaux.

M. Gerhardt est arrivé à un résultat semblable pour les oxydes doubles ou triples. Voici le tableau qu'il a donné :

		(*) Volume atomique $= \frac{P}{D}$.	
Type oxyde....	OM^2,	moyenne...	11,0
Fer oligiste.....	Of^2,	moyenne...	11,4
Braunite.....	Omn^2,	moyenne...	11,2
Fer magnétique.	$O\left(f^{\frac{3}{2}}F^{\frac{1}{2}}\right)$,	moyenne...	11,4
Gahnite.....	$O\left(Al^{\frac{3}{2}}Zn^{\frac{1}{2}}\right)$,	moyenne...	10,9
Spinelle.....	$O\left(Al^{\frac{3}{2}}Mg^{\frac{1}{2}}\right)$,	moyenne...	10,6
Ceylanite.....	$O(Al, F, Mg)^2$,	moyenne...	10,6
Chlorospinelle..	$O(Al, f, Mg)^2$,	moyenne...	10,6
Fer chromé....	$O(Al, f, F, Cr, Mg)^2$,	moyenne...	11,2
Fer titané. . .	$O(T, F, f)^2$,	moyenne...	10,9
Franklinite. ...	$O(f, mn, Z, F)^2$,	moyenne...	11,1
Périclase.....	$O(f, Mg)^2$,	moyenne...	10,9

Représentons-nous l'acide sulfurique à l'état gazeux;

(*) On a pris les poids atomiques P rapportés à H = 1.

alors les sels simples acides ou doubles nous paraîtront se former, comme si le volume de l'acide restait invariable pendant qu'on lui enlève une portion quelconque de son hydrogène, et qu'on la remplace exactement par le même volume d'un ou de plusieurs métaux.

Au reste, ce que je veux prouver est déjà admis par tous les chimistes, et s'ils rejetaient mes conclusions, ce serait une inconséquence de leur part.

En effet, ils admettent que si, à 1 molécule d'acide phosphorique on ajoute successivemeut K, K^2 et K^3, il se forme trois sels simples PO^4H^2K, PO^4HK^2 et PO^4K^3.

Supposons que, au lieu de ces trois sels, il en existe six différant les uns des autres par un $\frac{1}{2}$ atome de potassium. Voici comment les chimistes les formuleraient :

$6\,PO^4H^3 + K^3$ donneraient un sel *double* $= (5\,PO^4H^3 + PO^4K^3)$,
$3\,PO^4H^3 + K^3$ donneraient un sel simple $= 3\,PO^4H^2K$,
$2\,PO^4H^3 + K^3$ donneraient un sel *double* $= (PO^4H^3 + PO^4K^3)$,
$3\,PO^4H^3 + K^6$ donneraient un sel simple $= 3\,PO^4HK^2$,
$6\,PO^4H^3 + K^{15}$ donneraient un sel *double* $= (PO^4H^3 + 5\,PO^4K^3)$,
$PO^4H^3 + K^3$ donneraient un sel simple $= PO^4K^3$.

Ils supposeraient donc que, pendant l'addition successive du potassium, il se forme alternativement un sel double, puis un sel simple, admettant et rejetant ainsi alternativement notre manière de voir. Outre la bizarrerie de ces dédoublements et doublements alternatifs, il y aurait encore un fait incompréhensible. Par l'addition de K^3 à $2PO^4H^3$, on obtient un sel qu'on peut considérer comme de l'acide phosphorique monopotassé $2PO^4H^2K$. En y ajoutant une nouvelle quantité de potassium, la moitié de cet acide perdrait son potassium, reprendrait de l'hydrogène et donnerait le sel double $PO^4H^3 + PO^4K^3$. Cette métallisation et démétallisation de l'acide phosphorique ne nous paraissent guère probables.

Au lieu de ces singularités, nous admettons que, par

l'addition de potassium, le phénomène est continu et non alternatif, c'est-à-dire qu'on a successivement :

$PO^4H^3 + K^{\frac{1}{2}}$ = un sel simple... $PO^4H^{\frac{5}{2}}K^{\frac{1}{2}}$;
$PO^4H^3 + K$ = un sel simple... PO^4H^2K;

$PO^4H^3 + K^{\frac{3}{2}}$ = un sel simple... $PO^4H^{\frac{3}{2}}K^{\frac{3}{2}}$;
$PO^4H^3 + K^2$ = un sel simple... PO^4HK^2;

$PO^4H^3 + K^{\frac{5}{2}}$ = un sel simple... $PO^4H^{\frac{1}{2}}K^{\frac{5}{2}}$;
$PO^4H^3 + K^3$ = un sel simple... PO^4K^3.

Quoique l'on ne connaisse pas les sels $K^{\frac{1}{2}}$, $K^{\frac{3}{2}}$, $K^{\frac{5}{2}}$, cela ne détruit en rien notre raisonnement, puisque l'on en connaît d'analogues, comme

la huréaulite..... $PO^4M^{\frac{5}{2}}H^{\frac{1}{2}} + 2Aq$;
la berzélite..... $AsO^4Mg^{\frac{3}{2}}Ca^{\frac{3}{2}}$;
un sulfate acide de potassium. $SO^4K^{\frac{4}{3}}H^{\frac{2}{6}}$.

Sur les sels basiques et hydratés.

D'après ce que nous venons de dire, et en se rappelant que nous avons considéré l'hydrogène comme un métal, ou au moins comme en remplissant les fonctions, il résulte qu'il faut représenter

les sulfates neutres par.... SO^4M^2;
les sulfates acides par..... $SO^4(M, H)^2$;
les sulfates doubles par. .. $SO^4(M, M')^2$.

Il nous reste à voir de quelle manière on doit formuler les sels basiques et hydratés et une classe particulière de sels analogues au bisulfate anhydre et au bichromate de potasse. Les sels basiques et les sels hydratés doivent être confondus dans la même classe, puisque nous admettons que l'oxyde d'hydrogène joue le rôle des oxydes métalliques. Alors rien ne paraît plus facile que de formuler la composition des sels basiques, hydratés et hydrobasiques. Il suffit, en effet, d'écrire à part la formule du sel normal, puis d'y ajouter l'eau

ou les oxydes qui l'hydratent ou le rendent basique. Ainsi, l'on écrirait :

Sulfate neutre.....	SO^4M^2;
Sulfate hydraté.....	$SO^4M^2 + H^2O$;
Sulfate basique.....	$SO^4M^2 + M^2O$;
Sulfate hydrobasique...	$SO^4M^2 + HMO$;

mais il reste à voir si tous les sulfates hydratés ou basiques peuvent rentrer dans des formules aussi simples.

L'expérience prouve que toutes les fois qu'une molécule (un sel, un acide, un alcaloïde, une amide, etc.) s'hydrate, elle prend 1, 2, 3, 4, 5,..., 12 ou 13 atomes d'eau de cristallisation, et qu'en représentant la molécule par M, on a rarement $2M + Aq$, $2M + 3Aq$ et $2M + 5Aq$, tandis qu'il n'y a peut-être pas une seule combinaison authentique qui renferme $3M + 5Aq$, $4M + 7Aq$, etc.

Cependant, il existe certains sels doubles, surtout parmi les silicates, les phosphates, les arséniates, certains sous-sels, surtout ceux des sesquioxydes, qui paraissent avoir des formules plus compliquées comme 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 20,.... $M + 10, 20, 43, 47, 52, 63, 100$ et 200 Aq.

Laissons, pour un moment, ces derniers de côté, et n'examinons que les corps les plus purs, les mieux cristallisés; alors nous verrons que, dans les $\frac{19}{20}$ des cas, la série d'hydratation est $M + 1, 2, 3, 4,....$ Aq, et rarement $2M + 1$, 3 et 5 Aq.

En partant de ce fait, il s'agit de savoir s'il peut exister :

1°. Un sulfate basique avec cette formule :

$$4SO^3 + 5M^2O;$$

2°. Un sulfate hydraté avec celle-ci :

$$4SO^3 + 3M^2O + 5H^2O;$$

3°. Un sulfate hydrobasique avec celle-ci :

$$4SO^3 + 6M^2O + 9H^2O;$$

4°. Si la molécule de l'alun renferme $4SO^3$ ou SO^3 seu-

lement. En un mot, si tous les sulfates rentrent dans la série simple que j'ai donnée plus haut.

Si, comme je le prétends, la molécule de l'alun ne renferme que SO^3, cette molécule pourra se combiner avec 1, 2, 3, 4,... Aq, c'est-à-dire que, si l'on quadruple sa formule pour la transformer en $S^4O^{16}K^2Al^6$, l'alun ne pourra alors se combiner qu'avec 4, 8, 12, 16,... Aq; tandis que si la molécule de l'alun renferme réellement $4SO^3$, elle pourra se combiner avec 1, 2, 3, 4, 5,... Aq.

Consultons l'expérience : elle nous prouve que les aluns octaédriques, avec $4SO^3$, renferment 24 Aq; que l'alun ferrique hexagonal en renferme 12; que l'alun ferrique précipité par l'alcool absolu en retient 8; que le sulfate de chrome et de soude en retient 8 à 100 degrés; et, enfin, que l'alun ordinaire desséché en retient 4. Si l'alun octaédrique, au lieu d'un multiple de 4, renfermait 25 Aq par exemple, alors, en ramenant sa formule à SO^3, on aurait

$$SO^4\,Al^{\frac{3}{2}}K^{\frac{1}{2}} + \frac{25}{4}\,Aq,$$

ce qui est impossible.

Le carbonate de potasse et de soude renferme

$$3\,CO^2 + K^2O + 2\,Na^2O.$$

Si tel est le poids de sa molécule, celle-ci devra se combiner avec 1, 2, 3, 4,... Aq. Si, au contraire, l'expérience démontre qu'elle ne se combine qu'avec 3, 6, 9,..., ou un multiple de 3, il faudra en conclure que la formule précédente représente le poids de 3 molécules. C'est, en effet, ce qui a lieu, car ce sel renferme 18 Aq. En divisant le tout par 3, on a le poids de la véritable molécule, soit

$$CO^2K^{\frac{2}{3}}Na^{\frac{4}{3}} + 6\,Aq.$$

Je demandais, quelques lignes plus haut, si certains sulfates pouvaient exister; pour le savoir, opérons les réductions, en divisant chaque formule par le nombre qui multiplie SO^3, et voici ce que nous trouverons :

1. $\frac{4\,SO^3 + 5\,M^2O}{4}$ devient $SO^4M^2 + \frac{1}{4}M^2O$;

2. $\frac{4\,SO^3 + 3\,M^2O + 5\,H^2O}{4}$ devient $SO^4M^{\frac{3}{2}}H^{\frac{1}{2}} + H^2O$;

3. $\frac{5\,SO^3 + 8\,M^2O + 3\,H^2O}{5}$ devient $SO^4M^2 + \frac{1}{5}MHO$;

4. $4\,SO^3 + F^2O + Zn^2O + 2\,Am^2O + 12\,H^2O$
devient $SO^4F^{\frac{1}{2}}Z^{\frac{1}{2}}Am + 3\,Aq$.

J'en conclus, à cause des fractions $\frac{1}{4}$ et $\frac{1}{5}$ Aq, que le premier et le troisième sels ne peuvent exister, tandis que l'existence des deux autres est possible.

On attribue à un sulfate ferrosoferrique la formule suivante :

$$9\,SO^3 + 6\,F^2O + 3\,f^2O + 60\,Aq$$

(formule indivisible si l'on représente l'oxyde ferrique par F^2O^3). Je pense qu'on a mis 60 Aq, parce que c'est un *bon nombre*, et qu'on aurait écrit le même nombre, quand même l'analyse aurait donné 59 ou 61 Aq. Je rejette le nombre 60, et je suis persuadé qu'une analyse plus exacte, opérée sur un corps parfaitement pur, donnera 63 Aq, c'est-à-dire, en divisant par 9, $SO^4F^{\frac{4}{3}}f^{\frac{2}{3}} + 7\,Aq$.

Quelques citations prises au hasard ne prouvent rien. Il faut donner un tableau de tous les sels (c'est ce que j'ai fait à la fin de cet ouvrage), il faut mettre à part ceux dont les analyses sont douteuses, soit parce qu'elles sont trop anciennes, soit parce qu'elles ont été opérées sur des corps impurs ou incristallisables. Il faut, en un mot, faire un triage semblable à celui que j'ai opéré sur les combinaisons organiques, lorsque j'ai voulu voir si la loi des nombres pairs était juste ou non. Pour le moment, je me borne à donner le tableau des sulfates doubles et basiques, en le divisant en deux parties : la première renfermant les sels qui s'accordent avec ma manière de voir, la seconde ceux qui y sont contraires.

Sulfate acide de potasse..... ..	$2\,SO^3 + K^2O + H^2O$	$= SO^4(KH)$;
	$3\,SO^3 + 2\,K^2O + H^2O$	$SO^4\left(K^{\frac{4}{3}}H^{\frac{2}{3}}\right)$;
	$7\,SO^3 + 5\,K^2O + 2\,H^2O$ (1)	$SO^4\left(K^{\frac{10}{7}}H^{\frac{4}{7}}\right)$;
Sulfate acide d'ammoniaque.....	$4\,SO^3 + 3\,Am^2O + H^2O$	$SO^4\left(Am^{\frac{3}{2}}H^{\frac{1}{2}}\right)$;
Sulfate de soude et d'ammoniaque.....	$2\,SO^3 + Na^2O + Am^2O + 4\,H^2O$	$SO^4(Am\,Na) + 2\,Aq$;
Sulfate de soude et de magnésie.....	$2\,SO^3 + Na^2O + Mg^2O + 4\,Aq$	$SO^4(Na\,Mg) + 2\,Aq$;
Sulfate de glaubérite.....	$2\,SO^3 + Na^2O + Ca^2O$	$SO^4(Na\,Ca)$;
Sulfate de dréelite.....	$3\,SO^3 + 2\,Ba^2O + Ca^2O$	$SO^4\left(Ba^{\frac{4}{3}}Ca^{\frac{2}{3}}\right)$;
Sulfate de potasse et de glucine.....	$2\,SO^3 + K^2O + Gl^2O + 2\,H^2O$	$SO^4(K\,G) + Aq$;
Sulfate acide d'alumine.....	$4\,SO^3 + Al^4O^3 + 9\,H^2O$ (2)	$SO^4\left(Al^{\frac{8}{3}}H^{\frac{1}{2}}\right) + 2\,Aq$;
Sulfate alun.....	$4\,SO^3 + K^2O + Al^4O^3 + 24\,H^2O$	$SO^4\left(Al^{\frac{8}{3}}K^{\frac{1}{2}}\right) + 6\,Aq$;

(1) D'après des analyses qui m'ont été communiquées par M. Is. Pierre, et dont je tire la formule suivante :

		Trouvé.	
$7\,SO^3$.....	52,4	51,6	52,2
$5\,K^2O$.....	44,3	42,8	43,5
$2\,H^2O$.....	3,3		
	100,0		

(2) D'après des analyses que je n'ai pas encore publiées.

Sulfate alun desséché.....	$4\,SO^3 + K^2O + Al^4O^3 + 4\,H^2O$	$= SO^4\left(Al^{\frac{3}{2}}K^{\frac{1}{2}}\right) + Aq;$
Sulfate alun ferrique hexaèdre.....	$4\,SO^3 + K^2O + F^4O^3 + 12\,H^2O$	$SO^4\left(f^{\frac{3}{2}}K^{\frac{1}{2}}\right) + 3\,Aq;$
Sulf. alun ferr. hex. précipité par l'alcool	$4\,SO^3 + K^2O + \dot{F}^4O^3 + 8\,H^2O$	$SO^4\left(f^{\frac{3}{2}}K^{\frac{1}{2}}\right) + 2\,Aq;$
Sulfate alumine et magnésie.....	$6\,SO^3 + 3\,Mg^2O + Al^4O^3 + 36\,H^2O$	$SO^4\,(Al\,Mg) + 6\,Aq;$
Sulfate urano-uranilique.....	$2\,SO^3 + U^2O + U^4O^3$ (1)	$SO^4\,(U\,Uy);$
Sulfate urano-ammonique..... ...	$2\,SO^3 + U^4O^3 + Am^2O + 2\,H^2O;$	$SO^4\,(Am\,Uy) + Aq;$
Sulfate uranyl-potassique.....	$2\,SO^3 + U^4O^3 + K^2O + 2\,H^2O$	$SO^4\,(K\,Uy) + Aq;$
Sulfate mangano-potassique.....	$2\,SO^3 + K^2O + Mn^2O + 6\,H^2O;$	$SO^4\,(K\,Mn) + 3\,Aq;$
Sulfate mangano-sodique.....	$2\,SO^3 + Na^2O + Mn^2O + 6\,H^2O;$	$SO^4\,(Na\,Mn) + 3\,Aq;$
	$2\,SO^3 + Na^2O + Mn^2O + 2\,H^2O$	$SO^4\,(Na\,Mn) + Aq;$
Sulfate acide bismuthylique.....	$2\,SO^3 + Bi^4O^3 + 3\,H^2O$	$SO^4\,(By\,H) + Aq;$
Sulfate acide zincique.....	$2\,SO^3 + Zn^2O + 9\,H^2O$	$SO^4\,(Zn\,H) + 4\,Aq?$
	$4\,SO^3 + 3\,Zn^2O + 5\,Aq$ (1)	$SO^4\left(Zn^{\frac{3}{2}}H^{\frac{1}{2}}\right) + Aq;$
Sulfate zinco-ammonique.....	$2\,SO^3 + Am^2O + Zn^2O + 6\,H^2O$	$SO^4\,(Am\,Zn) + 3\,Aq;$
Sulfate zinco-sodique.....	$2\,SO^3 + Na^2O + Zn^2O + 4\,H^2O$	$SO^4\,(Na\,Zn) + 2\,Aq;$
Sulfate zinco-magnésique.....	$2\,SO^3 + Mg^2O + Zn^2O + 14\,H^2O$	$SO^4\,(Mg\,Zn) + 7\,Aq;$
	$2\,SO^3 + Mg^2O + Zn^2O + 10\,H^2O$	$SO^4\,(Mg\,Zn) + 5\,Aq;$
Sulfate zinco-aluminique.....	$4\,SO^3 + Z^2O + Al^4O^3 + 24\,H^2O$	$SO^4\left(Al^{\frac{3}{2}}Zn^{\frac{1}{2}}\right) + 6\,Aq;$

(1) Je reviendrai plus loin sur les sels d'uranyle, de bismuthyle, etc.

Sulfate acide de potasse	$2\,SO^3 + K^2O + H^2O$	$= SO^4(KH)$;
	$3\,SO^3 + 2\,K^2O + H^2O$	$SO^4\left(K^{\frac{4}{3}}H^{\frac{1}{3}}\right)$;
	$7\,SO^3 + 5\,K^2O + 2\,H^2O$ (1)	$SO^4\left(K^{\frac{10}{7}}H^{\frac{4}{7}}\right)$;
Sulfate acide d'ammoniaque	$4\,SO^3 + 3\,Am^2O + H^2O$	$SO^4\left(Am^{\frac{3}{2}}H^{\frac{1}{2}}\right)$;
Sulfate de soude et d'ammoniaque	$2\,SO^3 + Na^2O + Am^2O + 4\,H^2O$	$SO^4(Am\,Na) + 2\,Aq$;
Sulfate de soude et de magnésie	$2\,SO^3 + Na^2O + Mg^2O + 4\,Aq$	$SO^4(Na\,Mg) + 2\,Aq$;
Sulfate de glaubérite	$2\,SO^3 + Na^2O + Ca^2O$	$SO^4(Na\,Ca)$;
Sulfate de dréelite	$3\,SO^3 + 2\,Ba^2O + Ca^2O$	$SO^4\left(Ba^{\frac{4}{3}}Ca^{\frac{2}{3}}\right)$;
Sulfate de potasse et de glucine	$2\,SO^3 + K^2O + Gl^2O + 2\,H^2O$	$SO^4(K\,G) + Aq$;
Sulfate acide d'alumine	$4\,SO^3 + Al^4O^3 + 9\,H^2O$ (2)	$SO^4\left(Al^{\frac{3}{2}}H^{\frac{1}{2}}\right) + 2\,Aq$;
Sulfate alun	$4\,SO^3 + K^2O + Al^4O^3 + 24\,H^2O$	$SO^4\left(Al^{\frac{3}{2}}K^{\frac{1}{2}}\right) + 6\,Aq$;

(1) D'après des analyses qui m'ont été communiquées par M. Is. Pierre, et dont je tire la formule suivante :

		Trouvé.	
$7\,SO^3$	52,4	51,6	52,2
$5\,K^2O$	44,3	42,8	43,5
$2\,H^2O$	3,3		
	100,0		

(2) D'après des analyses que je n'ai pas encore publiées.

Sulfate alun desséché.....	$4\,SO^3 + K^2O + Al^4O^3 + 4\,H^2O$	$= SO^4\left(Al^{\frac{3}{2}}K^{\frac{1}{2}}\right) + Aq$;
Sulfate alun ferrique hexaèdre.....	$4\,SO^3 + K^2O + F^4O^3 + 12\,H^2O$	$SO^4\left(f^{\frac{3}{2}}K^{\frac{1}{2}}\right) + 3\,Aq$;
Sulf. alun ferr. hex. précipité par l'alcool	$4\,SO^3 + K^2O + F^4O^3 + 8\,H^2O$	$SO^4\left(f^{\frac{3}{2}}K^{\frac{1}{2}}\right) + 2\,Aq$;
Sulfate alumine et magnésie.....	$6\,SO^3 + 3\,Mg^2O + Al^4O^3 + 36\,H^2O$	$SO^4\,(Al\,Mg) + 6\,Aq$;
Sulfate urano-uranilique.....	$2\,SO^3 + U^2O + U^4O^3$ (1)	$SO^4\,(U\,Uy)$;
Sulfate urano-ammonique..... ...	$2\,SO^3 + U^4O^3 + Am^2O + 2\,H^2O$;	$SO^4\,(Am\,Uy) + Aq$;
Sulfate uranyl-potassique.....	$2\,SO^3 + U^4O^3 + K^2O + 2\,H^2O$	$SO^4\,(K\,Uy) + Aq$;
Sulfate mangano-potassique.....	$2\,SO^3 + K^2O + Mn^2O + 6\,H^2O$;	$SO^4\,(K\,Mn) + 3\,Aq$;
Sulfate mangano-sodique.....	$2\,SO^3 + Na^2O + Mn^2O + 6\,H^2O$;	$SO^4\,(Na\,Mn) + 3\,Aq$;
	$2\,SO^3 + Na^2O + Mn^2O + 2\,H^2O$	$SO^4\,(Na\,Mn) + Aq$;
Sulfate acide bismuthylique.....	$2\,SO^3 + Bi^4O^3 + 3\,H^2O$	$SO^4\,(By\,H) + Aq$;
Sulfate acide zincique.....	$2\,SO^3 + Zn^2O + 9\,H^2O$	$SO^4\,(Zn\,H) + 4\,Aq$?
	$4\,SO^3 + 3\,Zn^2O + 5\,Aq$ (1)	$SO^4\left(Zn^{\frac{3}{2}}H^{\frac{1}{2}}\right) + Aq$;
Sulfate zinco-ammonique.....	$2\,SO^3 + Am^2O + Zn^2O + 6\,H^2O$	$SO^4\,(Am\,Zn) + 3\,Aq$;
Sulfate zinco-sodique.....	$2\,SO^3 + Na^2O + Zn^2O + 4\,H^2O$	$SO^4\,(Na\,Zn) + 2\,Aq$;
Sulfate zinco-magnésique.....	$2\,SO^3 + Mg^2O + Zn^2O + 14\,H^2O$	$SO^4\,(Mg\,Zn) + 7\,Aq$;
	$2\,SO^3 + Mg^2O + Zn^2O + 10\,H^2O$	$SO^4\,(Mg\,Zn) + 5\,Aq$;
Sulfate zinco-aluminique.....	$4\,SO^3 + Z^2O + Al^4O^3 + 24\,H^2O$	$SO^4\left(Al^{\frac{3}{2}}Zn^{\frac{1}{2}}\right) + 6\,Aq$;

(1) Je reviendrai plus loin sur les sels d'uranyle, de bismuthyle, etc.

Voilà tous les sulfates doubles, acides, basiques les mieux connus et les mieux analysés, et tous, malgré la réduction, n'offrent que des nombres entiers d'atomes d'eau ou de base, depuis 1 jusqu'à 7, c'est-à-dire les mêmes nombres que les sels simples.

Jetons maintenant un coup d'œil sur les sels doubles qui ne s'accordent pas avec le tableau précédent :

Blœdite.....	$2\,SO^3 + Na^2O + Mg^2O + 5\,H^2O$;
Sulfate céroso-cérique..	$4\,SO^3 + 2\,Ce^2O + 2\,Ce^4O^3 + 7\,H^2O$;
Sulfate aluminique basiq.	$4\,SO^3 + 2\,Al^4O^3 + 30\,H^2O$;
Sulfate alun basique...	$4\,SO^3 + 3\,Al^4O^3 + K^2O + 9\,H^2O$;
Sulfate thorico-potass..	$2\,SO^3 + K^2O + Th^2O + H^2O$;
Sulfate chromique basiq.	$2\,SO^3 + 3\,Cr^4O^3 + 14\,H^2O$.

Je passe sous silence plusieurs autres sulfates chromiques, ferriques, aluminiques, doubles et basiques, qui ne peuvent, pas plus que les précédents, se ramener au type $SO^4R^2 + nH^2O$, sans donner des fractions pour n.

Il faut remarquer que tous les sels du second tableau ne sont que des précipités impurs, ou des matières terreuses ou à peine fibreuses, ou des sels de métaux peu connus comme le cérium (métal qui, maintenant, est un mélange de plusieurs métaux). Ajoutons encore que, lorsqu'on a voulu répéter l'analyse de quelques-uns de ces sels, on n'a jamais trouvé de résultats concordants. J'ai moi-même répété l'analyse de deux aluns basiques de fer très-bien cristallisés, et j'ai obtenu des résultats tout à fait différents de ceux qu'on avait donnés; je les communiquerai plus loin.

Il serait même possible de faire sortir de ce tableau la blœdite et le sulfate thorico-potassique qui donnent, par la réduction, $SO^4NaMg + \frac{1}{2}Aq$ et $SO^4KTh + \frac{1}{2}Aq$, car j'ai dit qu'on pouvait avoir, mais rarement, $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$ et $\frac{3}{2}$ Aq. En tout cas, ces fractions sont suspectes.

Sur les sels hydratés des sesquioxydes.

Continuons l'examen des conséquences qu'on peut tirer de la loi des nombres pairs et de la divisibilité des atomes. Si la formule des sesquioxydes est r^2O et non R^4O^6, il faudra que tous leurs sels soient divisibles par 3, et que le nombre des atomes d'eau de cristallisation soit aussi divisible par 3.

Les sels doubles ou acides, bien entendu, pourront avoir d'autres diviseurs. Mais il y a plus, c'est que les sels monobasiques de ces oxydes devront être divisibles par 6, ainsi que le nombre des atomes d'eau de cristallisation qu'ils renferment.

Consultons l'expérience :

Sels monobasiques.

Chlorure aluminique..... $Cl^6 Al^4 + 12 H^2 O = Cl\,Al + 2\,Aq$;

Chlorure ferrique..... $Cl^6 F^4 + 12 H^2 O = Cl\,f + 2\,Aq$;
$Cl^6 F^4 + 6 H^2 O = Cl\,f + Aq$ (1);

Chlorure chromique..... $Cl^6 Cr^4 + 6\,Aq = Cl\,cr + Aq$;
$C^6 Cr^4 + 12\,Aq = Cl\,cr + 2\,Aq$;

Nitrate aluminique..... $3 N^2 O^5 + Al^4 O^3 + 18 H^2 O = NO^3 Al + 3\,Aq$;

Nitrate ferrique..... $3 N^2 O^5 + F^4 O^3 + 18 H^2 O = NO^3 f + 3\,Aq$;

Nitrate chromique..... $3 N^2 O^5 + Cr^4 O^3 + 18 H^2 O = NO^3 cr + 3\,Aq$.

Sels polybasiques.

Sulfate aluminique..... $3 SO^3 + Al^4 O^3 + 18 H^2 O = SO^4 Al^2 + 6\,Aq$;

Sulfate acide..... $4 SO^3 + Al^4 O^3 + 9 H^2 O = SO^4 \left(Al^{\frac{3}{2}} H^{\frac{1}{2}}\right) + 2\,Aq$;

Sulfates aluns..... $4 SO^3 + K^2 O + Al^4 O^3 + 24 H^2 O = SO^4 \left(A^{\frac{3}{2}} M^{\frac{1}{2}}\right) + 6\,Aq$;

Sulfate cérique cristallisé..... $3 SO^3 + Ce^4 O^3 + Al^4 O^3 + 9 H^2 O = SO^4 ce^2 + 3\,Aq$;

Sulfate ferrique..... $3 SO^3 + F^4 O^3 + 9 H^2 O = SO^4 f^2 + 3\,Aq$ (2);

---

(1) On donna d'abord $+ 5\,Aq$, mais il n'était pas cristallisé. M. Wittstein, en opérant sur un sel cristallisé, a trouvé $6\,Aq$.

(2) On donne $+ 10\,Aq$; mais j'ai recalculé toutes les analyses, et la moyenne est $9\,Aq$.

Sels polybasiques. (Suite.)

Sulfate ferrique acide.....	$4\,SO^3 + F^4O^3 + 9\,H^2O = SO^4\,f^{\frac{3}{2}}H^{\frac{1}{2}} + 2\,Aq$ (1);
Sulfate chromique octaédrique.....	$3\,SO^3 + Cr^4O^3 + 15\,H^2O = SO^4\,cr^2 + 5\,Aq$;
Sulfate chromique aiguil.....	$3\,SO^3 + Cr^4O^3 + 18\,H^2O = SO^4\,cr^2 + 6\,Aq$ (1);
Phosphate uranylique acide.....	$P^2O^5 + 2\,U^4O^3 + 11\,H^2O = PO^4\,Uy^2H + 5\,Aq$; $P^2O^5 + 2\,U^4O^3 + 9\,H^2O = PO^4\,Uy^2H + 4\,Aq$;
Phosphate chalkolite.....	$P^2O^5 + 2\,U^4O^3 + Cu^2O + 8\,H^2O = PO^4\,Uy^2Cu + 4\,Aq$;
Phosphate uranite.....	$P^2O^5 + 2\,U^4O^3 + Ca^2O + 8\,H^2O = PO^4\,Uy^2Ca + 4\,Aq$;
Phosphate lazulit.....	$P^2O^5 + Al^4O^3 + Mg^2O + H^2O = PO^4\,Al^3 + Mg\,HO$;
Phosphate ferrique cristallisé.....	$2\,P^2O^5 + F^4O^3 + 7\,H^2O = PO^4\,f^{\frac{3}{2}}H^{\frac{3}{2}} + Aq$;
Phosphate ferrique neutre.....	$P^2O^5 + F^4O^3 + 4\,H^2O = PO^4\,f^3 + 2\,Aq$;
Phosphate scorodite.....	$As^2O^5 + F^4O^3 + 4\,H^2O = As\,O^4\,f^3 + 2\,Aq$;
Phosphate mellite.....	$3\,C^8O^6 + 2\,Al^4O^3 + 36\,H^2O = C^4Al^2O^4 + 6\,Aq$.

(1) D'après mes analyses inédites.

Voilà à peu près tous les sels des oxydes R^2O^3 cristallisés, sauf deux ou trois. A la suite de ce tableau, il faudrait mettre les combinaisons exceptionnelles, comme le pissophane $2SO^3 + 5Al^2O^3 + 30Aq$; mais cela est inutile, car il suffit de remarquer que toutes ces combinaisons sont impures, incristallisables, terreuses, etc., et que, par conséquent, l'on ne peut accorder aucune confiance aux formules qu'on leur attribue.

Sur les parasels et sur les silicates.

Il existe des sels, comme le bisulfate anhydre et le bichromate de potasse, quelques titanates, stannates, arsénites, tungstates, silicates, borates, etc., dont la composition ne s'accorde pas avec les idées que nous venons d'émettre. La plupart de ces sels peuvent se représenter par un sel normal plus un excès d'acide anhydre. Nous avons vu que le sulfate acide de potasse $2SO^3 + K^2O + H^2O = 2SO^4KH$ rentre très-bien dans notre manière de voir; mais il n'en est plus de même du sulfate anhydre $2SO^3 + K^2O$ ou $SO^4K^2 + SO^3$.

Remarquons d'abord que l'on ne connaît aucune combinaison de ce genre parmi les sels monobasiques. Nous avons dit précédemment que les acides monobasiques ne donnent que très-rarement des sels acides; mais, dans ce cas, l'excès d'acide est toujours à l'état de sel d'hydrogène ou, si l'on veut, d'hydrate. Ainsi, le biacétate de potasse renferme $(C^4H^6O^3 + K^2O) + (C^4H^6O^3 + H^2O)$, mais non $(C^4H^6O^3 + K^2O) + C^4H^6O^3$. Si l'on peut citer un ou deux sels de ce genre, leurs formules sont plus que suspectes.

Parmi les sels avec excès d'acide anhydre, il en est quelques-uns dont il ne faut pas tenir compte, ce sont ceux dont les acides anhydres sont fixes, et que l'on peut obtenir en fondant, dans certains rapports atomiques, ou en toutes proportions, l'acide avec la base. Rien ne nous prouve que

l'on ait affaire, dans ce cas, à des combinaisons plutôt qu'à des mélanges. Il en est de même des sels acides (à acide fixe) cristallisés qui peuvent donner, par la calcination, des sels avec excès d'acide anhydre, comme le borax par exemple $(B^2O^3 + Na^2O) + (B^2O^3 + H^2O)$, qui laisse, par la fusion, $(2B^2O^3 + Na^2O)$; dans ce cas-ci, pas plus que dans le cas précédent, l'on ne sait s'il se forme une combinaison ou un mélange.

Il faut encore retrancher des anomalies, les *parasels*. Tel est le nom que je donne à tous les sels dans le genre des méta, para, pyro, iso... phosphates, stannates, titanates, tartrates, etc.

Il resterait donc des tungstates, des silicates, quelques borates, tellurates, arsénites, chromates, et le bisulfate anhydre de potasse. De cette liste, nous pouvons encore retrancher les tungstates, car je me suis assuré que certains sels anomaux de ce genre n'étaient que des mélanges, et que les autres appartiennent à divers types de tungstates, c'est-à-dire que l'acide tungstique donne naissance à plusieurs acides soi-disant isomères, dans le genre des divers acides phosphoriques.

Il en est très-probablement de même des bi et quadritellurates anhydres. On sait, d'ailleurs, que l'acide tellurique se présente sous deux modifications différentes, et que les bitellurates hydratés, lorsqu'on leur a fait perdre l'eau qu'ils renferment, ne sont plus des bitellurates, mais bien des mélanges de tellurates neutres et de quadritellurates. Quant à ces derniers, ils sont loin de posséder les propriétés des tellurates acides; ils constituent certainement une classe particulière de sels analogues aux métaphosphates, aux paratungstates, etc.

Laissons pour un moment les silicates de côté, et il ne nous restera plus que quelques arsénites, quelques bichromates et les bisulfates anhydres de potasse et de soude. Puisque presque tous les sels, qui paraissaient faire excep-

tion, sont des parasels, nous sommes naturellement conduit à faire cette question : Est-ce que le bisulfate anhydre de potasse ne serait pas un parasel; est-ce qu'il n'existerait pas deux acides sulfuriques, comme il y a deux acides stanniques?

Les modifications des acides phosphorique, tartrique, tungstique, etc., sont plus ou moins stables. Tel acide éprouve une modification sous l'influence de la chaleur rouge, tel autre à 100 degrés ou plus bas encore; les uns éprouvent des modifications spontanées dans l'espace de plusieurs mois, d'autres ne demandent que quelques heures. Quelques-uns ne pourraient-ils pas se modifier dans un espace de temps plus court et même inappréciable?

J'ai vu que, lorsqu'on verse un peu d'acide chlorhydrique dans un tungstate neutre, l'acide tungstique libre passe immédiatement à l'état d'acide paratungstique ou de paratungstate. Verse-t-on, sur ce paratungstate cristallisé, à peine soluble, et légèrement humecté, quelques gouttes d'acide chlorhydrique faible, il se dissout subitement sans laisser le plus léger trouble dans la liqueur; mais au bout de quelques secondes, l'acide paratungstique soluble éprouve une modification, et trouble subitement la liqueur. N'en serait-il pas de même du bisulfate anhydre de potasse, qui serait un *parasulfate* $S^2O^7K^2$, et dont l'acide serait celui de Nordhausen, $S^2O^7H^2$?

Cette supposition se trouve appuyée par un fait très-intéressant qui a été signalé par M. Jacquelain. Lorsqu'on fait dissoudre dans l'eau tiède le bisulfate anhydre et le bisulfate hydraté, ces deux sels se déposent, par le refroidissement, en conservant leur composition primitive. Si nous considérons ces deux sels comme des sulfates ordinaires $(2SO^3+K^2O)$ et $(2SO^3+K^2O)+Aq$, il nous sera difficile de comprendre un si singulier résultat. Admettons-nous, au contraire, que le premier est un parasulfate $S^2O^7K^2$, et le second un sulfate SO^4KH; alors ce fait ne

devra pas plus nous étonner que celui qui nous est offert par le pyrophosphate neutre de soude $P^2 O^7 Na^4$, et le phosphate ordinaire acide $= P^2 O^7 Na^4 + H^2 O = PO^4 Na^2 H$. La seule différence qui existe entre ces corps, c'est que le parasulfate de potasse a très-peu de stabilité, et se métamorphose facilement en sulfate acide en présence de l'eau; tandis que le pyrophosphate exige ou plus de temps, ou une plus forte ébullition, pour subir une métamorphose analogue.

N'en serait-il pas de même du bichromate et du trichromate de potasse qui seraient des parachromates, de quelques arsénites qui seraient des pararsénites? ne sait-on pas que l'acide arsénieux se présente avec plusieurs modifications différentes? Les silicates n'appartiendraient-ils pas à plusieurs types para, méta, iso... siliciques? En admettant que mon hypothèse sur le bisulfate de potasse ne soit pas bien fondée, il serait néanmoins nécessaire de distinguer ce sel et ses analogues par des formules particulières, et l'on pourrait les désigner sous le nom d'*anhydrosels*; on dirait anhydrosulfate, anhydrochromate, etc.

Jetons maintenant un coup d'œil sur les silicates. Les formules par lesquelles les minéralogistes représentent la composition de ces sels sont tellement compliquées, tellement peu comparables aux formules de tous les autres sels, qu'il m'est impossible de les admettre. Non-seulement je rejette les formules dans le genre de celle-ci, que l'on attribue à la cordiérite,

$$(2\,Si\,O^3 + 3\,Fe^2\,O) + 2\,(Si\,O^3 + Al^4\,O^3) + 2\,(2\,Si\,O^3 + 3\,Mg^2\,O) + 3\,(Si\,O^3 + Al^4\,O^3),$$

en tant qu'elles représenteraient l'arrangement des atomes, mais encore les formules brutes, en tant que représentant la composition centésimale de ces corps.

Pour arriver à la véritable composition des silicates, il y aurait plusieurs difficultés à résoudre, dont quelques-

unes me paraissent insurmontables dans l'état actuel de la science. Je vais en passer quelques-unes en revue.

Équivalent du silicium. — D'après Berzelius, l'équivalent du silicium serait 92, ou trois fois ce nombre. D'après les expériences de M. Pelouze, il faudrait le réduire à 87,5, qui est un multiple de l'équivalent de l'hydrogène. Une si grande différence, si elle n'affecte pas la formule des silicates les plus simples, doit certainement jeter de l'incertitude sur les formules des silicates à plusieurs bases.

Formule de la silice. — Trois formules ont été proposées : Si O, $Si O^2$ et $Si O^3$. Comment peut-on déterminer le poids des molécules des silicates, si l'on ignore le nombre d'atomes d'oxygène et de silicium que la silice renferme?

Silicates neutres. — En supposant la formule de la silice connue, on ignorerait encore la composition des silicates neutres. En adoptant $Si O^3$ pour la silice, les sels neutres renferment-ils $Si O^3 + M^2 O$, ou 2 ou 3 $M^2 O$? Personne ne le sait.

Silicates hydratés. — Jusqu'à ce jour, les chimistes ont constamment considéré l'eau des silicates comme de l'eau de cristallisation. En voyant le rôle que l'eau joue dans les sels acides, il n'est pas permis de douter qu'un grand nombre de silicates renferment de l'eau basique. J'ai vu que quelques tungstates retiennent une certaine quantité d'eau basique, qu'ils ne perdent qu'à une température rouge, en perdant en même temps leurs propriétés caractéristiques; 4 à 5 millièmes d'eau de plus ou de moins suffisent et pour altérer leurs propriétés et pour les faire passer d'un type à l'autre, c'est-à-dire pour changer leurs formules. Ne doit-il pas en être de même des silicates, surtout si l'on se rappelle qu'on a découvert récemment que quelques-uns de ces sels ne perdent toute leur eau qu'au rouge-blanc?

Divers types silicates. — J'ai déjà fait remarquer que les sels polybasiques, les sels qui donnent des acides anhydres, les sels dont les acides sont fixes, peuvent se transformer

en parasels. Les silicates doivent être dans le même cas; et à l'appui de cette opinion, on peut citer l'existence de l'acide silicique soluble et insoluble dans l'eau, soluble et insoluble dans la potasse, et surtout celle des trois éthers siliciques. Un seul et même acide peut bien donner trois éthers, comme l'acide phosphorique; mais parmi ces trois combinaisons, une seule est neutre, les deux autres sont acides, et toutes les trois peuvent, dans la théorie de l'éthyle, se représenter par le même type, soit PO^4E^3, PO^4E^2H et PO^4EH^2. Mais tel n'est pas le cas des éthers siliciques qui renferment $(SiO+OE^2)$, $(2SiO+OE^2)$ et $(4SiO+OE^2)$. Si l'on suppose que c'est le même acide silicique qui est dans ces trois éthers, ceux-ci offrent alors une composition dont il n'existe pas d'autre exemple dans toute la chimie.

Certainement, s'il existe des parasilicates, il doit être difficile aujourd'hui de le constater par l'expérience; mais qui sait si, en étudiant les silicates sous ce point de vue, en comparant leurs propriétés physiques et chimiques, en déterminant avec soin les diverses températures auxquelles ils perdent successivement leur eau, en constatant les changements de propriétés chimiques et physiques qui accompagnent cette perte d'eau, qui sait, dis-je, si l'on ne parviendra pas à grouper ces sels en plusieurs genres, tout comme l'on groupe les phosphates en *phosphates, pyro, méta, iso... phosphates?*

Incertitude des analyses. — Au nombre des causes qui s'opposent à ce que l'on connaisse bien la formule brute des silicates, il faut citer les difficultés qui entourent leurs analyses. Veut-on analyser un sel simple, comme le chlorure de cuivre? on fait deux analyses; dans l'une on dose le chlore, dans l'autre le cuivre. Une précipitation, une filtration, une calcination suffisent pour chaque élément. Veut-on doser la magnésie ou la soude d'un silicate? voici la série d'opérations qu'il faut faire : Fusion au creuset avec la potasse, ou la baryte, ou l'oxyde de plomb; dissolution; traitement

par les acides; évaporation à sec; dissolution et filtration; précipitation de l'alumine et de l'oxyde de fer; filtration; précipitation de la chaux; filtration; évaporation à sec; transformation en sulfate; transformation en acétate; filtration; transformation en carbonate par la calcination; dissolution; filtration; dissolution du carbonate de magnésie; précipitation; filtration; calcination; sans compter cent précautions.

Ajoutons l'impureté des sels qu'il n'est pas possible de faire recristalliser; ajoutons encore que, dans un grand nombre de silicates, on a trouvé quelques millièmes et même 1 et 2 centièmes d'eau dont on n'a pas tenu compte, et que l'on a considérée comme de l'eau accidentelle; tandis que nous savons que 3 à 4 millièmes d'eau suffisent pour changer les propriétés et les formules des tungstates.

Incertitude du rôle des éléments. — J'ai déjà dit que l'on ignore si l'eau de tel ou tel silicate est de l'eau basique ou de l'eau de cristallisation, ou de l'eau accidentelle; j'ajoute qu'on ignore également le rôle qu'y jouent le fluor, l'acide borique et même les oxydes OR^3 et O^3R^4. Je reviendrai plus bas sur cette question. Comment, en présence de tant d'incertitudes, pourrait-on opposer, à notre manière de considérer les sels, la composition des silicates?

TROISIÈME SECTION.

SUR LES RAPPORTS QUI EXISTENT ENTRE LA FORME DE CERTAINS CORPS ET LEUR COMPOSITION.

Si la loi des nombres pairs est juste, si les atomes sont divisibles, si, par conséquent, les molécules des oxydes ferreux et ferrique renferment F^2O et f^2O, ne serait-il pas possible que ces deux oxydes fussent isomorphes et pussent, soit en totalité, soit en partie au moins, se rem-

placer mutuellement dans leurs combinaisons, sans altérer la forme de celles-ci? N'en serait-il pas de même des autres oxydes R^4O, R^2O et R^4O^3?

On a constaté qu'un grand nombre d'oxydes R^2O sont isomorphes entre eux, que les oxydes R^4O^3 sont également isomorphes entre eux; mais on n'a jamais cité un seul exemple d'isomorphisme entre ces deux genres d'oxydes ou leurs combinaisons. Je suis disposé à croire que les chimistes, en voyant la différence atomique qui existe entre les oxydes R^2O, R^4O^3 et R^4O, ont supposé, à priori, que ces trois genres d'oxydes ne pouvaient avoir la même forme; et c'est cette supposition qui les a empêchés de voir des faits qu'ils rencontrent journellement et qui prouvent le contraire.

Mais avant d'examiner cette question, je suis obligé de faire quelques remarques sur l'isomorphisme.

Jusqu'à présent l'on a considéré comme isomorphes les substances dont les cristaux ont à peu près les mêmes axes et les mêmes angles, *et qui appartiennent à un même système cristallin*.

Je viens modifier cette définition, et je dis que deux substances sont isomorphes lorsque leurs cristaux ont à peu près les mêmes axes et les mêmes angles, *quel que soit le système cristallin auquel appartient chacun de ces cristaux*.

On admet qu'un rhomboèdre de 103 degrés peut être isomorphe avec un rhomboèdre de 104, 105 et même de 107 degrés (les divers carbonates calcaires, ferreux, etc.). J'admets qu'un rhomboèdre de 89° 30′, ou de 90° 30′, peut être isomorphe avec un rhomboèdre de 90 degrés, c'est-à-dire avec un cube qui est la limite des rhomboèdres aigus et obtus. J'admets qu'un prisme droit à base rhombe de 119 degrés peut être isomorphe avec un prisme droit de 120 degrés, par conséquent avec le prisme hexagonal régulier ou un rhomboèdre. J'admets, en un mot, que l'iso-

morphisme peut franchir tous les types cristallins qui ne sont que des formes limites placées de distance en distance entre les variétés infinies du genre parallélipipède.

On sait que les angles d'une même substance, à température égale, ne sont pas invariables. Ainsi, d'après M. Baudrimont, le spath d'Islande n'offre pas toujours les mêmes angles, on y trouve des variations de plusieurs minutes; d'après M. Nicklès, le bimalate d'ammoniaque se présenterait tantôt avec un angle de 108° 30′, tantôt avec un angle de 110 degrés. Il peut donc arriver que, dans ses oscillations, une même substance franchisse aussi la limite de son système cristallin et passe dans un autre; c'est-à-dire qu'une même substance pourrait cristalliser tantôt en cube, tantôt en un rhomboèdre ou en un prisme à base carrée, voisins du cube.

Les cristallographes qui voient une différence absolue entre les divers systèmes cristallins pourraient me répondre que la différence d'un cube à un rhomboèdre ne tient pas tant à la différence de leurs angles qu'à l'espèce de leur figure, et qu'à telle espèce correspond telle loi de modification, qui est différente pour une autre espèce.

Alors je leur demanderai s'il est bien démontré qu'un rhomboèdre de 90° 1′ ne doit pas être soumis aux mêmes lois de troncature qu'un cube, et si l'on ne doit pas modifier les lois de Haüy de la manière suivante :

1°. Lorsque deux arêtes ou deux angles solides sont égaux, si l'un d'eux est modifié, l'autre doit l'être aussi et exactement de la même manière.

2°. Si les deux arêtes ou les deux angles solides sont inégaux, l'un pourra être modifié et l'autre non; ou bien, s'ils éprouvent tous les deux une modification, celle-ci sera différente sur l'un et sur l'autre.

3°. Si les deux arêtes ou les deux angles solides sont sensiblement égaux, ils pourront éprouver l'un et l'autre une modification, et celle-ci sera sensiblement la même sur les

deux angles; c'est-à-dire que plus il y aura de similitude entre les angles, plus il y aura de chances pour que ces angles soient modifiés en même temps, et pour qu'ils le soient de la même manière.

A l'appui de ces idées, je citerai d'abord la forme des mésotypes; sous les noms de scolézite, mésolite, mésole et mésolysse, l'on désigne divers minéraux qui autrefois étaient considérés comme ne formant qu'une seule espèce :

$$\begin{array}{l} S^6\,Al^3\,Ca + 3\,Aq \\ S^6\,Al^3\,Na + 2\,Aq \\ S^6\,O^6 \\ \quad O^4\,Ca^2\,Al^6 + 2.3.Aq \\ \hline S^6\,O^{16}\,Ca^2\,Al^6 + \\ S^3\,O^5\,Ca\,Al^3 + Aq \\ S^3 \end{array}$$

Ce sont des silicates d'alumine, de soude et de chaux hydratés dans lesquels la chaux et la soude se remplacent mutuellement en toutes proportions et dont la formule paraît être, en représentant la silice par Si O,

$$S^3\,O^5\,Al^3 \left\{ \begin{matrix} Na \\ Ca \end{matrix} \right\} + Aq.$$

Haüy, qui les confondait sous le nom de mésolysse, leur attribuait pour forme fondamentale un prisme droit à base carrée.

Plus tard, on a reconnu que la scolézite appartient au prisme droit à base carrée, tandis que la mésotype se présente sous la forme d'un prisme droit à base rhombe de $91°\,40'$.

Enfin M. Rose vient d'examiner de nouveau les cristaux de cette dernière substance, et il les considère comme des prismes obliques non symétriques, mais très-voisins d'un prisme droit à base carrée.

Cette singulière variation dans la mesure des angles et dans le type attribué à ces substances, m'a fait penser que

je pourrais trouver, dans celles-ci, la confirmation des idées que j'ai exposées plus haut.

Je n'ai pu me procurer qu'un échantillon de scolézite sans sommets; j'ai examiné quatre échantillons de mésotype d'Auvergne et un de Feroë : les pans des prismes n'étaient pas assez nets pour qu'on pût en mesurer l'inclinaison. Mais par le clivage on obtient des faces parfaitement nettes, parallèles aux pans des prismes.

La base étant remplacée par une pyramide à quatre faces, je désigne par a et b deux faces opposées, et a' et b' les deux autres. Voici mes mesures :

Première mésotype d'Auvergne.

		Angle de clivage du prisme.	Type.
$aa' = 142°$ $bb' = 142°$	$a'b = 143° 0'$ $ab' = 143° 0'$	$90° 45'$	Prisme droit à base rhombe.

Deuxième mésotype d'Auvergne.

$aa' = 141° 45'$ $bb' = 141° 45'$	$a'b = 144° 30'$ $ab' = 144° 30'$	?	Prisme droit à base rhombe.

Mésotype de Feroë.

$aa' = 142° 15'$ $bb' = 142° 15'$	$a'b = 143° 10'$ $ab' = 143° 10'$	$91° 00'$	Prisme droit à base rhombe.

Troisième mésotype d'Auvergne.

$aa' = 141° 45'$ $bb' = 141° 45'$	$a'b = 146° 40'$ $ab' = 142° 40'$	$91° 00'$	Prisme oblique à base rhombe.

Quatrième mésotype d'Auvergne.

$aa' = 142° 30'$ $bb' = 142° 30'$	$a'b = 142° 30'$ $ab' = 141° 30'$	?	Prisme oblique à base rhombe.
Scolézite de Feroë.....		$92° 45'$	
Scolézite (Beudant, *Minéralogie*)		$90°$	Prisme droit à base carrée.
Mésotype (H. Rose), très-voisin d'un prisme droit à base carrée.			Prisme oblique non symétrique.
Mésole et mésolite.....			Prisme de la scolézite ou de la mésotype.

On sait que tous ces minéraux se ressemblent au plus haut degré, qu'ils ont la même densité, le même clivage, les mêmes modifications; qu'on les rencontre dans les mêmes pays et dans les mêmes roches.

Ainsi un même minéral, la mésotype, cristallise dans trois systèmes différents : en fera-t-on trois nouvelles espèces? Divisera-t-on la scolézite en deux espèces? Mais alors il n'y a pas de raison, si l'on a égard à la fois à la composition chimique, au type cristallin, à la mesure des angles, pour ne pas faire vingt ou trente espèces nouvelles.

Ces divers cristaux qui appartiennent à quatre systèmes différents, sont-ils soumis à quatre lois différentes de modifications? Non : dans tous, ou presque tous, on rencontre les mêmes modifications; les arêtes semblables, comme les arêtes non semblables, sont presque toujours modifiées ensemble et sensiblement de la même façon. Haüy lui-même a été induit en erreur par le clivage et la symétrie des modifications. La raison en est simple : c'est que tous ces cristaux, quel que soit le système auquel chacun d'eux appartient, diffèrent très-peu d'un prisme droit à base carrée; ils ont sensiblement des axes de même grandeur et sensiblement inclinés les uns sur les autres de la même quantité; ils sont donc sensiblement modifiés comme les cristaux du type prismatique à base carrée.

Voici un autre exemple qui nous est fourni par le nitrate de potasse; ce sel cristallise en prisme droit à base rhombe de 119 degrés; le nitrate de soude cristallise en rhomboèdre de 106 degrés, c'est-à-dire en prisme hexagonal régulier de 120 degrés.

Or, d'après M. Beudant, lorsqu'on fait cristalliser du nitrate de potasse dans une dissolution de nitrate de soude, il se dépose des cristaux de nitrate de potasse qui passent du prisme de 119 au prisme de 120 degrés, ou plutôt qui sont des rhomboèdres de 106° 36′.

Un autre exemple se présente dans le sulfate de nickel.

Ce sel cristallise en prismes rhomboïdaux droits isomorphes avec le sulfate de zinc, et très-voisins d'un prisme à base carrée. D'après M. Nicklès, lorsqu'on acidifie la liqueur d'où ce sel se dépose, celui-ci cristallise alors en prismes droits à base carrée. Que l'on n'aille pas croire que l'angle du prisme n'est pas droit, mais qu'il en est très-près, ce serait une erreur; car ce prisme ne possède qu'un axe de double réfraction, tandis que l'autre en possède deux: ainsi il y a bien réellement changement de système cristallin.

Des exemples encore plus frappants nous sont donnés par les tartrates. D'après M. Pasteur, les tartrates neutres de potasse, de soude et d'ammoniaque; les tartrates doubles de potasse et d'ammoniaque, de potasse et de soude, de soude et d'ammoniaque; enfin, le bitartrate de potasse et celui d'ammoniaque appartiennent à deux systèmes différents, le prisme rectangulaire droit et le prisme rectangulaire oblique: néanmoins ils sont isomorphes; car, d'une part, ces deux prismes sont très-voisins l'un de l'autre (2 degrés de différence au plus), et, de l'autre, ces sels cristallisent ensemble en toutes proportions.

Le bichlorure de naphtaline chlorée $C^{10}H^{7}Cl + Cl^{4}$ cristallise dans l'alcool en prisme oblique à base rhombe, et dans l'éther en prisme droit à base rhombe. Les angles des deux prismes sont sensiblement égaux.

Le bichlorure de naphtaline $C^{10}H^{8} + Cl^{4}$ est isomorphe avec les deux variétés du précédent, il a les mêmes angles; néanmoins ses cristaux appartiennent au prisme oblique non symétrique, mais celui-ci est très-voisin du prisme symétrique droit et oblique.

Voici ce que j'écrivais il y a quelques années :

« Les singuliers rapports qui existent entre les deux » variétés de chlorure de naphtaline chloré m'ont engagé » à comparer les formes des deux variétés de carbonate de » chaux avec les carbonates de baryte, strontiane, etc.;

» l'ouvrage que j'ai entre les mains ne donne que l'angle » des pans. Voici les mesures :

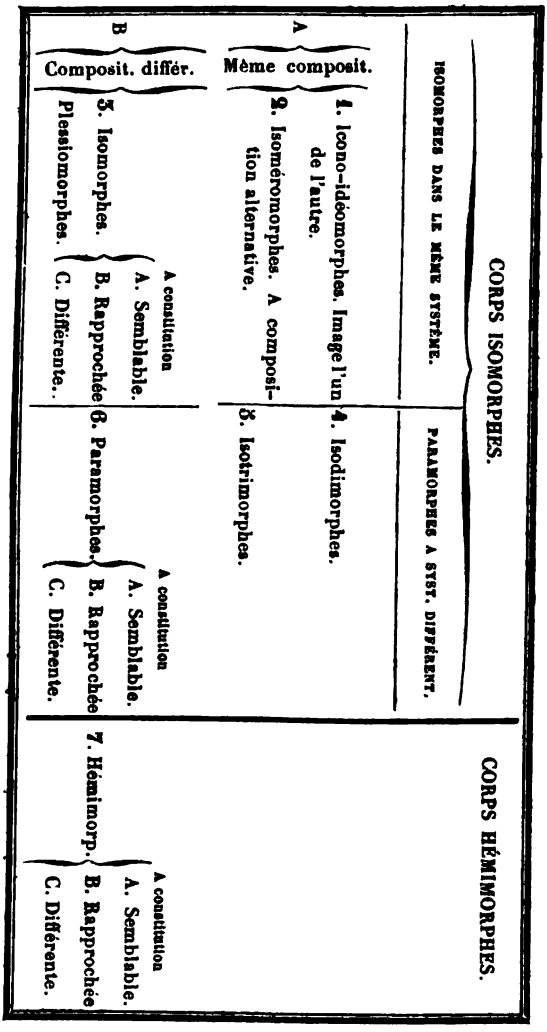
Chaux carbonatée,	prisme à six pans de	120°
Baryte carbonatée,	»	118° 57′
Strontiane carbonatée,	»	117° 30′
Plomb carbonaté,	»	117°
Arragonite carbonatée,	»	116° 5′

» Ainsi, quoique les carbonates de chaux et de baryte » ne soient pas isomorphes, il y a un singulier rapproche- » ment dans les angles des prismes ; et la chaux carbonatée, » qui paraît au premier coup d'œil s'écarter fortement de » l'arragonite, n'en paraît pas aussi éloignée lorsque l'on » considère les intermédiaires. Il me semble que ce pre- » mier aperçu mériterait d'être poussé plus loin. »

Depuis cette époque, M. Pasteur s'est chargé de confirmer mes prévisions par de nouvelles observations ; il a découvert ce fait remarquable, que les substances dimorphes, comme les deux soufres, les deux carbonates de chaux, les deux acides arsénieux, les deux oxydes d'antimoine, l'iodure rouge et l'iodure jaune de mercure, etc., sont, pour ainsi dire, isomorphes, c'est-à-dire qu'une des variétés a des angles très-rapprochés de ceux de l'autre variété. Les corps dimorphes ont donc des formes très-voisines de la limite des systèmes, et peuvent passer facilement de l'un à l'autre, sous l'influence de certaines circonstances.

Il existe souvent des rapports très-singuliers entre les cristaux de diverses substances qui ont des formules chimiques soit analogues, soit non analogues, ou du moins qui ne paraissent, au premier coup d'œil, offrir aucune analogie. Quelquefois il y a isomorphisme complet entre ces diverses substances ; d'autres fois l'isomorphisme n'a lieu qu'en passant d'un système à l'autre ; enfin il arrive que deux substances différentes n'ont que certains angles égaux

tandis que les autres sont très-différents. Il est donc nécessaire de classer ces divers rapports, tant au point de vue cristallographique qu'au point de vue chimique. Le tableau suivant est un essai sur ce sujet qui devra certainement s'étendre et se modifier plus tard :



I. — *Corps icono-idéomorphes.*

On pourrait désigner sous ce nom les acides lévo et dextrotartriques, et les corps analogues dont les formes non superposables sont, d'après les belles observations de M. Pasteur, l'image l'une de l'autre vue dans un miroir.

II. — *Corps isoméromorphes.*

Le chlore et le brome étant isomorphes avec l'hydrogène, j'ai cherché à les faire entrer alternativement, par substitution, à la place de l'hydrogène dans diverses substances organiques. J'espérais obtenir, par ce moyen, des corps différents, qui auraient eu et la même composition et la même forme cristalline.

Prenons comme exemple un carbure d'hydrogène $= C^{10} H^{10}$. Traité d'abord par le chlore, il pourrait donner $C^{10} H^9 Cl$; celui-ci, traité par le brome, donnerait ensuite $C^{10} H^8 B Cl$.

En attaquant le carbure $C^{10} H^{10}$, d'abord par le brome, on pourrait obtenir $C^{10} H^9 B$; celui-ci, traité par le chlore, donnerait ensuite $C^{10} H^8 Cl B$.

Il resterait à voir si les deux composés $C^{10} H^8 BCl$ et $C^{10} H^8 Cl B$ seraient identiques ou non. Dans le cas où ils formeraient deux corps différents, ils seraient probablement isomorphes.

Les essais que j'ai faits dans ce genre sur la naphtaline m'ont donné des résultats très-douteux. Mais on peut employer le procédé suivant, qui, certainement, permettra d'obtenir des corps isomères et isomorphes aussi souvent qu'on le voudra.

Le chlore et le brome peuvent entrer, par substitution, dans certaines bases organiques sans en détruire les propriétés alcalines, comme dans l'aniline, qui donne une aniline chlorée et une aniline bromée. Si l'on combine l'ani-

line chlorée avec l'acide bromhydrique, et l'aniline bromée avec l'acide chlorhydrique, on obtient deux corps isomères :

$$C^{6}H^{4}ClN + HB$$
$$C^{6}H^{4}BrN + HCl,$$

qui devront être isomorphes.

J'ai obtenu deux combinaisons de ce genre avec la cinchonine bichlorée et la cinchonine bibromée. Ces deux bases se combinent avec les hydracides, en en prenant deux proportions, de sorte que l'on obtient les deux sels suivants :

Bichlorhydrate de cinchonine bibromée...	$Cl^{2}H^{2} +$
Bibromhydrate de cinchonine bichlorée...	$Br^{2}H^{2} +$

qui sont non-seulement isomères, mais encore isomorphes (1).

III. — *Corps isomorphes.*

A. *A constitution semblable.* — Dans cette classe se rangent les corps dont les formules sont semblables, comme les sels de calcium et de magnésium, les sels de barium et de strontium, les sulfates et les séléniates, les chlorures et les bromures, etc.

J'ajouterai seulement que, d'après mes expériences, l'hydrogène est isomorphe avec le potassium.

B. *A constitution rapprochée* ou *semblable par hypo-*

---

(1) On pourrait se demander si le manganate ferreux $MO^{4} + OF$ serait identique ou différent du ferrate manganeux $FO^{4} + OMn$. Dans la seconde supposition, ils seraient isomorphes. Mais, comme il est peu probable que ces deux composés puissent exister, on conçoit néanmoins que la chimie minérale pourrait nous en fournir d'analogues. Le bi-iodure mercurique combiné avec le chlorure de potassium donne-t-il, dans toutes les circonstances, le même corps que le bichlorure mercurique avec l'iodure de potassium ?

thèse. Sels d'ammonium. — On sait depuis longtemps que les sels ammoniacaux sont isomorphes avec les sels de potassium, quoiqu'il y ait une très-grande différence dans la composition de ces deux genres de sels.

On connaît également l'hypothèse qui a été imaginée pour se rendre compte de cet isomorphisme, hypothèse qui consiste à admettre que l'ammoniaque, plus 1 atome d'hydrogène ou H^4N, joue le rôle d'un corps simple dans les sels d'*ammonium*; je ne le rappelle que pour mémoire.

Composés nitrés. — Beaucoup de substances organiques, mises en présence de l'acide nitrique, perdent de l'hydrogène et absorbent, en échange, son équivalent d'acide hypo-azotique. J'ai remarqué, dans quelques cas, que le composé primitif et le compose nitré sont isomorphes.

On peut se rendre compte de cet isomorphisme, en supposant que l'atome d'hydrogène enlevé a cédé la place qu'il occupait à l'acide hypo-azotique qui vient, en quelque sorte, jouer le rôle de l'hydrogène. Représentons la molécule d'acide hypo-azotique N^2O^4 par X^2, nous formulerons l'acide phénique et ses dérivés nitrés de la manière suivante :

Acide phénique.....	C^6H^6O;	
Acide phénique binitré....	$C^6H^4X^2O$	isomorphes.
Acide phénique trinitré.. .	$C^6H^3X^2O$	

Quant à l'isomorphisme de l'acide phénique avec ses deux dérivés, ses cristaux sont trop peu nets pour que l'on puisse se prononcer affirmativement.

Corps homologues. — Les corps que l'on désigne sous ce nom remplissent les mêmes fonctions chimiques, et diffèrent l'un de l'autre par n fois CH^2. Ainsi les acides formique, acétique, propionique, $CH^2 + O^2$, $C^2H^4 + O^2$, $C^3H^6 + O^2$, sont des corps homologues.

Il paraîtrait, d'après les observations que j'ai faites sur l'acétate et le butyrate de cuivre, que certains corps homo-

logues peuvent être isomorphes. M. Nicklès a vu, de son côté, que les oxalates d'éthylamine et de méthylamine ont la même forme. On peut attribuer la cause de cet isomorphisme à la présence des groupes CH^2, C^2H^4, C^3H^6, etc., qui, à l'état libre et gazeux, occupent le même volume, et qui, en se remplaçant mutuellement dans leurs combinaisons, n'en altèrent pas le volume gazeux.

L'isomorphisme des corps homologues ne prouve pas, à la vérité, que ceux-ci renferment, tout formés, les groupes CH^2, C^2H^4, C^3H^6, etc.; car, à l'aide d'autres hypothèses, on pourrait tout aussi bien concevoir pourquoi ils sont isomorphes. Ainsi, dans la notation ordinaire, on pourrait dire que:

L'acide formique est une combinaison de formyle..... $(C^2H^2) + O^3 + H^2O$;
L'acide acétique est une combinaison d'acétyle..... $(C^4H^6) + O^3 + H^2O$;
L'acide propionique est une combinaison de propionyle..... $(C^6H^{10}) + O^3 + H^2O$;

CH^2, C^4H^6, C^6H^{10}, etc., rempliraient les fonctions d'un corps simple, et pourraient se remplacer mutuellement dans leurs combinaisons sans en changer la forme.

Mais au fond, toutes ces hypothèses reviennent au même; elles tendent toutes à faire voir l'analogie qui existe dans la composition des corps homologues, analogie qui se poursuit jusque dans la forme.

Corps divers. — On sait depuis longtemps que le nitrate de soude et le spath calcaire sont isomorphes.

J'ai fait voir que le bichlorure de naphtaline et le chlorure de naphtaline bromée sont isomorphes.

Dernièrement, M. Rose nous a appris que le nitrate de soude et l'argent rouge sont isomorphes avec le spath calcaire, tandis que le nitrate de potasse et la bournonite le sont avec l'arragonite.

On sait encore que les sulfures argentique et plombique ont la même forme que le sulfure cuivreux.

En employant la notation ordinaire, on ne saisit aucun rapport dans la composition des corps qui forment ces divers groupes. Ainsi l'on a :

Sulfure plombique.....	$S\,Pb^2$;
Sulfure argentique.....	$S\,Ag^2$;
Sulfure cuivreux.....	$S\,Cu^4$;
Bichlorure de naphtaline...	$C^{20}\,H^{16}\,Cl^8$;
Chlorure de N. bromée....	$C^{20}\,H^{14}\,Br^2\,Cl^4$;
Nitrate de soude.....	$N^2\,O^6\,Na^2$;
Spath calcaire.....	$C\,O^3\,Ca^2$;
Argent rouge.....	$Sb^2\,S^6\,Ag^6$;
Nitrate de potasse	$N^2\,O^6\,K^2$;
Arragonite.....	$CO^3\,Ca^2$;
Bournonite.....	$Sb^2\,S^6\,Pb^4\,Cu^4$.

Quoique nous en ayons déjà parlé, citons encore l'acétate, le propionate et le butyrate de cuivre, ou, pour plus de simplicité, les acides de ces sels :

Acide acétique.....	$C^4\,H^8\,O^4$;
Acide propionique.....	$C^6\,H^{12}\,O^4$;
Acide butyrique	$C^8\,H^{16}\,O^4$.

Comme on le voit, on ne saisit aucune analogie dans la composition des corps isomorphes.

Employons maintenant la notation unitaire et des *formules* synoptiques (1); alors nous aurons :

Sulfure plombique.....	$S\,Pb^2$;
Sulfure argentique.....	$S\,Ag^2$;
Sulfure cuivreux (cupros.).	$S\,Cu^2$;

(1) Je reviendrai plus loin sur les formules synoptiques; pour le moment, je me borne à dire que, par ces formules, je veux indiquer non quel est l'arrangement des atomes, mais que dans tel corps il est le même que dans tel autre.

Bichlorure de naphtaline...	$C^{10} H^8 + 2 Cl^2$;
Chlorure de naphtal. bromée	$C^{10} H^7 Br + Cl^2$;
Acide acétique.....	$O^2 + 2 CH^2$;
Acide propionique.....	$O^2 + 3 CH^2$;
Acide butyrique.....	$O^2 + 4 CH^2$;
Nitrate de soude.....	$NO^3 + Na$;
Spath calcaire.....	$CO^2 + 2 Ca$;
Argent rouge.....	$Sb S^3 + 3 Ag$;
Nitrate de potasse.....	$NO^3 + K$;
Arragonite.....	$CO^2 2 Ca$;
Bournonite (cuprosum)....	$Sb S^3 Pb^2 Cu$.

Déjà ces formules offrent certains rapprochements, et l'introduction du *cuprosum* nous aide à pénétrer dans une partie du mystère. En effet, si, dans la notation ordinaire, les formules des sulfures cuivreux et cuivrique sont $S Cu^4$ et $S Cu^2$, elles deviennent, avec le *cuprosum* et le *cupricum*, $S Cu^2$ et $S cu^2$. Alors on conçoit pourquoi le sulfure de cuprosum a la même forme que les sulfures plombique et argentique, et pourquoi il les remplace dans les cuivres gris, la polybasite, la bournonite et la cuproplombite.

Ainsi, 2Cu jouent le rôle de Cu. N'est-ce pas la même chose que nous voyons dans les acides acétique, propionique et butyrique, où $2CH^2$, $3CH^2$, $4CH^2$ jouent le même rôle?

Ne peut-on pas rapprocher de ces exemples le bichlorure et le chlorure de naphtaline bromée, qui diffèrent l'un de l'autre (abstraction faite du brome, qui est isomorphe avec l'hydrogène qu'il remplace) par Cl^2 et $2Cl^2$?

N'en est-il pas encore de même des nitrates de soude et de potasse, du spath calcaire, de l'arragonite, de l'argent rouge et de la bournonite?

Nous devrions encore placer ici le bimalate et le bitartrate d'ammoniaque qui renferment :

Le premier,

$$C^4 H^4 O^5 + H^3 N,$$

le second,

$$C^4 H^6 O^5 + H^3 N + O.$$

Je ne terminerai pas ce sujet sans faire remarquer que le spath calcaire et le nitrate de soude, si on les note ainsi : $CO^3 Ca^1$ et $NO^3 Na$, ont sensiblement le même volume atomique, car celui du premier est à celui du second comme 18,7 est à 19,5.

Je le répète, par les formules que je viens de donner, je ne veux pas expliquer la cause de l'isomorphisme des corps qu'elles représentent, mais seulement signaler certains rapports qui existent dans la composition de ces corps isomorphes.

C. *A constitution différente.* — Ici l'on peut ranger certains corps isomorphes, comme le diamant et l'alun, le quartz et la chabasie, le soufre et le bisulfate α de potasse, le feldspath avec le bisulfate β de potasse, etc., et dans lesquels on n'entrevoit pour le moment aucun rapprochement chimique.

Ce n'est peut-être qu'un isomorphisme de hasard. Cependant, je ne puis résister au désir de comparer encore les formules du feldspath et du bisulfate de potasse. Dans la notation ordinaire, ces deux sels renferment :

$$(Si O^3 + OK) + (3 Si O^3 + Al^2 O^3),$$
$$(SO^3 + OK) + (SO^3 + OH^2).$$

Ces deux formules n'offrent aucun rapport. Si nous les transcrivons dans la notation unitaire, nous aurons alors les rapports suivants :

$$S^2 O^8 (K^2 H^2)$$

et

$$Si^7 O^8 (K Al^3),$$

ou bien, en écrivant Si O,

$$Si^6 O^8 (K Al^1).$$

IV. — *Corps isodimorphes.*

Dans cette classe, je rangerai les corps qui, ayant la même composition, sont, en outre, isomorphes, mais l'isomorphisme ayant lieu d'un système à l'autre. Tels sont les deux soufres, les deux carbonates de chaux, les deux acides arsénieux, les deux oxydes d'antimoine, les deux bichlorures de naphtaline chlorée, l'iodure rouge et l'iodure jaune de mercure, etc.

Les mésotypes doivent rentrer très-probablement avec la sixième classe, parce que les variations d'angles et les passages d'un système à l'autre tiennent sans doute à un remplacement plus ou moins grand de la soude par la chaux. Et, d'ailleurs, le passage d'un système à l'autre ne paraît pas être brusque, comme dans les cas précédents; il y a des angles *intermédiaires*.

V. — *Corps isotrimorphes.*

D'après M. Ladrey, l'acide titanique cristalliserait dans trois systèmes différents, et les trois formes seraient très-voisines l'une de l'autre.

VI. — *Corps paramorphes.*

Je place dans cette classe les corps qui ont une composition différente et qui sont isomorphes, mais dans des systèmes différents.

A. *A constitution semblable.* — Ici se placeront quelques corps isodimorphes, mais en comparant seulement ceux qui ont une composition différente. Ainsi, l'acide arsénieux octaédrique est paramorphe avec l'oxyde d'antimoine prismatique, et l'acide arsénieux prismatique avec l'oxyde d'antimoine octaédrique.

Il y a paramorphisme :

Entre l'arragonite et les carbonates de magnésie, de fer, de manganèse;

Entre le spath calcaire et les carbonates de baryte et de strontiane;

Entre le nitrate de soude et le nitrate de potasse;

Entre le bichlorure de naphtaline et le bichlorure de naphtaline chlorée cristallisé dans l'éther.

B. *A constitution rapprochée* ou *semblable par hypothèse.* — Je citerai le chlorure de naphtaline bromée cristallisant en prisme oblique à base rhombe et le bichlorure de naphtaline chlorée cristallisé en prisme droit à base rhombe.

La formule du premier est

$$C^{10} H^7 Br + Cl^2;$$

la formule du second est

$$C^{10} H^8 + 2 Cl^2.$$

Il y a encore paramorphisme entre le nitrate de soude et l'arragonite; entre l'argent rouge et la bournonite.

C. *A constitution différente.*—Je pourrais citer la braunite cristallisant en octaèdres à base carrée de 109°53′ et 108°39′, et l'alun cristallisant en octaèdre régulier de 109°30′. On trouverait encore beaucoup d'autres exemples analogues; mais, dans ce cas, nous n'entrevoyons aucun rapport entre la composition de la braunite et celle de l'alun, et nous ne pouvons attribuer qu'au hasard la similitude qui existe dans leurs cristaux.

VII. — *Corps hémimorphes.*

Je donne ce nom aux corps dont les cristaux sont, en partie seulement, semblables.

Il suffit d'ouvrir au hasard un ouvrage de cristallographie pour rencontrer des substances qui ont un ou deux angles sensiblement égaux, les autres étant très-différents. Les rapprochements que l'on pourrait faire ainsi n'offriraient aucun intérêt. Mais ceux que je vais donner ne permettent

pas de douter que souvent l'analogie plus ou moins grande qui existe dans la composition de certains corps, ne se poursuive plus ou moins jusque dans la forme.

A. *A constitution semblable.*— Comme exemple, je citerai seulement le bichlorure de naphtaline $C^{10}H^8+Cl^4$ et le bichlorure de naphtaline bibromochlorée $C^{10}H^5Br^2Cl+Cl^4$, qui cristallisent en prismes non symétriques extrêmement voisins d'un prisme oblique à base rhombe. Dans le premier, l'angle du prisme est de 109 degrés, et dans le second de 110 degrés. La base est inclinée, dans le premier, de 108°30′ environ sur chaque pan, et, dans le second, de 102 degrés seulement.

B. *A constitution rapprochée.*—La naphtaline nous offre plusieurs exemples curieux d'hémimorphisme. Cette substance, soumise à l'action du chlore et du brome, donne naissance à deux catégories de corps. Dans la première sont ceux qui renferment autant d'atomes que la naphtaline, et, dans la seconde, les corps qui en renferment plus qu'elle; en voici quelques exemples :

Première catégorie.....
$C^{10}H^8$,
$C^{10}H^7Cl$,
$C^{10}H^6BCl$,
$C^{10}H^6BCl^2$;

Deuxième catégorie....
$C^{10}H^8+Cl^4$,
$C^{10}H^7Cl+Cl^4$,
$C^{10}H^5Br^3+Br^4$,
$C^{10}H^5Br^2Cl+Cl^4$.

Les premiers cristallisent en prismes non symétriques dont les trois angles sont presque égaux et varient de 100 à 103 degrés. Les seconds cristallisent soit en prismes non symétriques, soit en prismes obliques à base rhombe, mais dont les trois angles, pour la plupart d'entre eux, sont presque égaux et varient de 108 à 111 degrés. Mais il en est quelques-uns qui établissent, en quelque sorte, un passage

de la première catégorie à la seconde, comme on peut le voir dans les exemples suivants :

		Les trois angles sont		
Première catégorie.	Naphtaline trichlorée.....	103°	100°	101° 30′
Deuxième catégorie.	Bichl. de N bibromochlorée.	110°	102°	102°
	Bibromure de N tribromée.	110°	105°	
	Bichlorure de N.....	109°	108° 30′	108° 30′

J'ai rencontré un autre exemple d'hémimorphisme dans le paratungstate de potasse et celui de soude. Le premier de ces sels renferme 8 atomes d'eau, le second 9 atomes. Dans ces deux sels, les deux tiers des angles sont très-voisins les uns des autres ; mais l'autre tiers offre une grande différence. Du reste, l'aspect, le clivage et les stries de ces cristaux présentent la plus grande analogie.

Les tartrates nous offrent d'autres exemples très-intéressants. Je montrais à M. Pasteur des cristaux de tartrate de chaux dont j'avais pu déterminer les angles. « Je connais, me dit-il, et sans l'avoir mesuré, l'angle du prisme ; il est de 100 degrés environ, car tous les tartrates simples ou doubles, neutres ou acides, anhydres ou hydratés, ont des prismes de 100 et 80 degrés environ, mais les angles des sommets varient d'un tartrate à l'autre. »

D'après M. Nicklès, les corps homologues nous offriraient des faits semblables. Ainsi, l'on a, avec

		Angle des prismes.	Angle des biseaux.
Le formiate de baryte.....	$C H Ba O^2$	de 80 à 82°	75°
L'acétate de baryte.....	$C^2 H^3 Ba O^2 + \frac{3}{2} Aq$		116° 48′
L'acétate de plomb.....	$C^2 H^3 Pb O^2 + \frac{3}{2} Aq$		116° 48′
Le propionate de baryte...	$C^3 H^5 Ba O^2 + \frac{1}{2} Aq$		92°

Nous venons de voir l'hémimorphisme dans des sels à même acide ou acides homologues ; M. Nicklès a fait voir que les corps à même base peuvent aussi être hémimorphes :

Le glycocolle, son sulfate et son nitrate ont des prismes de 123° 8′, 125° 10′, 126° 15′.

Le glycocolle, son oxalate et son chlorhydrate ont un angle égal de 113 degrés.

L'oxalate de méthylamine a un angle de 131° 20′; le chlorhydrate de 132 degrés.

Ajoutons encore les oxalates de méthylamine et d'éthylamine qui sont isomorphes, mais hémimorphes avec l'oxalate d'ammoniaque. La composition de ces trois corps se représente par :

Oxalate d'ammoniaque...	$C^2 O^4 H^2 + H^6 N^2 + H^2 O$;
Oxalate de méthylamine..	$C^2 O^4 H^2 + H^6 N^2 + 2 CH^2$;
Oxalate d'éthylamine.....	$C^2 O^4 H^2 + H^6 N^2 + 4 CH^2$.

On pourrait comparer l'arrangement atomique des combinaisons hémimorphes aux cathédrales gothiques. Les unes sont ornées de deux tours, les autres n'en ont qu'une; quelques-unes sont surmontées de flèches, avec ou sans galeries latérales; mais le plan fondamental de l'édifice est toujours le même, c'est la croix grecque.

Si nous osions poursuivre cette comparaison, nous dirions qu'il est possible d'allier deux édifices de différents genres, de mettre la coupole sur le Parthénon, et d'obtenir ainsi des édifices mixtes, comme Saint-Pierre, de Rome, dans lesquels on reconnaîtrait l'influence de deux genres d'architecture.

Cette dernière comparaison nous conduit à demander quelle serait la forme du cristal que l'on obtiendrait en combinant le glycocolle à l'acide tartrique.

Nous avons vu plus haut que tous les tartrates ont un angle de 100 degrés environ; nous avons également vu que les sels de glycocolle portent ou l'angle de 123° 8′, ou celui de 113 degrés, qui appartiennent l'un et l'autre au glycocolle libre. Le tartrate pourrait donc avoir un angle de 100 degrés, et l'autre de 123° 8′ ou de 113 degrés.

Isomorphisme des oxydes R^2O *avec les oxydes* R^4O *et* R^4O^3.

D'après ce que nous avons vu plus haut, l'isomorphisme et le paramorphisme nous donnent les mêmes conséquences sur la constitution des corps. Cela étant admis, revenons à l'isomorphisme des divers oxydes R^2O, R^4O et R^4O^3.

Presque tous ces oxydes et leurs sulfures correspondants cristallisent soit en cubes ou en octaèdres réguliers, soit en rhomboèdres voisins du cube, ou en octaèdres à base carrée voisins de l'octaèdre régulier.

Ainsi, les oxydes ferrique *a*, ferroso-ferrique, aluminico-magnésique, aluminico-zincique, ferro-chromique, ferro-titanique *a*, cuivreux, cuivrique, magnésique, plombique et nickélique, cristallisent dans le système régulier.

L'oxyde aluminique, l'oxyde ferrique *b*, l'oxyde ferro-titanique *b* et l'oxyde chromique, sont paramorphes avec les précédents, car ils cristallisent en rhomboèdres voisins du cube.

La braunite Mn^4O^3 est paramorphe avec les oxydes du système régulier, car elle cristallise en octaèdre à base carrée de 109° 53′; l'angle de l'octaèdre régulier est de 109° 30′. Il en est de même de la haussmanite Mn^6O^4, qui cristallise en octaèdres à base carrée de 105° 25′.

Les sulfures manganeux, zincique, plombique, cobaltique, cobaltoso-cobaltique, nickélo-bismuthique, cuivreux, cuproso-plombique, cuproso-ferrique, cuproso-ferreux et argentique, cristallisent dans le système régulier.

Le cuivre pyriteux cristallise en octaèdres à base carrée de 108° 40′.

Le sulfure mercurique donne deux rhomboèdres, dont l'un de 92 degrés.

Toutes les variétés de phillipsite, les cuivres gris et la tennantite appartiennent au système régulier.

Le sous-sulfure de bismuth paraît être isomorphe avec le

sulfure, qui cristallise en prismes rhomboïdaux droits de 91 degrés.

Tous les composés précédents sont donc isomorphes, ou, ce qui revient au même, paramorphes. Jetons maintenant un coup d'œil sur leur composition exprimée en formules ordinaires :

Oxyde magnésique.....	$O\,Mg^2$;
Oxyde plombique.....	$O\,Pb^2$;
Oxyde cuivrique.....	$O\,Cu^2$;
Oxyde nickélique.....	$O\,Ni^2$;
Sulfure manganeux.....	$S\,Mn^2$;
Sulfure plombique.....	$S\,Pb^2$;
Sulfure zincique.....	$S\,Zn^2$;
Sulfure argentique.....	$S\,Ag^2$;
Sulfure mercurique.....	$S\,Hg^2$;
Sous-sulfure bismuthique..	$S\,Bi^2$;
Oxyde cuivreux.....	$O\,Cu^4$;
Sulfure cuivreux.....	$S\,Cu^4$;
Oxyde aluminique.....	$O^3\,Al^4$;
Oxyde ferrique.....	$O^3\,F^4$;
Oxyde chromique.....	$O^3\,Cr^4$;
Oxyde manganique.....	$O^3\,Mn^4$;
Sulfure cobaltique.....	$S^3\,Co^4$;
Sulfure bismuthique.....	$S^3\,Bi^4$;
Cuivre pyriteux.....	$S^2\,Cu^2\,F^2$;
Cuproplombite.....	$S^3\,Cu^4\,Pb^4$;
Phillipsite.....	$S^3\,Cu^8\,F^2$; ou $S^3\,Cu^6\,F^2$; ou $S^4\,Cu^6\,F^2$; ou $S^4\,Cu^{16}\,F^2$; ou $S^6\,Cu^{18}\,F^2$; ou $S^6\,Cu^{14}\,F^4$; ou $S^{10}\,Cu^{22}\,F^6$.

Les cuivres gris ont encore une composition plus variable.

Dans les minéraux suivants, les variations vont, pour

La gahnite, depuis	$O^4 Al^4 Zn^2$	jusqu'à	$O^7 Al^8 Zn^2$;
Le spinelle, depuis	$O^4 Al^4 Mg^2$	jusqu'à	$O^{10} Al^{12} Mg^2$;
Le pléonaste, depuis	$O^{11} Al^{10} Mg^3$	jusqu'à	$O^{24} Al^{28} Mg^6$;
L'aimant, depuis	$O^4 F^8$	jusqu'à	$O^{13} F^{22}$.

Dans le fer chromé, le protoxyde de fer varie de 18 à 36 pour 100, l'oxyde chromique de 36 à 60, et l'alumine de 6 à 20.

Dans les fers titanés, on a des variations tout aussi grandes.

Le fer titané octaédrique et magnétique renferme 12 à 22 pour 100 d'acide titanique.

Le fer titané octaédrique et non magnétique renferme 48 à 58 pour 100 d'acide titanique.

Le fer titané rhomboédrique et non magnétique renferme 47 pour 100 d'acide titanique.

Citons encore la pyrite magnétique et le sulfure cuivreux. Ce dernier se présente sous deux formes, dont l'une dérive du rhomboèdre ou du prisme régulier à six pans. La base est inclinée sur certaines facettes de 116° 53′, et sur d'autres de 106 degrés. La pyrite magnétique cristallise de même, et l'inclinaison de la base sur les facettes est de 116° 25′ et de 105 degrés; et cependant les formules de ces deux minéraux n'offrent pas la plus légère analogie, puisque celle du premier = SCu^4, et celle du second = $S^3 F^5$.

Ce sulfure cuivreux est encore isomorphe avec le silberkupfer-glanz, qui renferme $S^2 Ag^2 Cu^4$ ou $SAg Cu^2$.

En présence de tels faits, et en employant la notation ordinaire, il est impossible de concevoir pourquoi tous ces minéraux sont isomorphes. Introduisons, au contraire, le ferrosum et le ferricum dans nos formules, alors l'isomorphisme de tous ces minéraux deviendra une chose toute simple, puisque tous auront des formules semblables,

comme on peut le voir dans le tableau suivant :

Oxyde magnésique.....	R^2O;
Oxyde plombique.....	
Oxyde cuivreux.....	
Oxyde nickéleux.....	
Oxyde ferrique.....	$\overset{v}{R}^2O$;
Oxyde aluminique.....	
Oxyde chromique.....	
Oxyde manganique.....	
Oxyde cuivrique.....	$\overline{R}^2O$;
Sulfure plombique.....	R^2S;
Sulfure cuivreux.....	
Sulfure manganeux.....	
Sulfure bismutheux.....	
Sulfure zincique.....	
Sulfure argentique.....	
Sulfure cobaltique.....	$\overset{v}{R}^2S$;
Sulfure bismuthique.....	
Sulfure mercurique.....	$\overline{R}^2S$;
Cuproplombite.....	$(P\,Cu)\,S$;
Silber-kupfer-glanz.....	$(Ag\,Cu)\,S$.
Cuivre pyriteux.....	$(\overline{Cu}\,Fe)\,S$;
Pyrite magnétique.....	$(Fe\overset{v}{Fe})\,S$;
Phillipsite.....	$(Cu\,\overline{Cu}^{\frac{1}{5}}\,Fe^{\frac{4}{5}})\,S$;
	$(Cu\,\overline{Cu}^{\frac{1}{3}}\,Fe^{\frac{2}{3}})\,S$;
	$(Cu^{\frac{4}{3}}\,Fe^{\frac{2}{3}})\,S$;
	$(Cu\,\overline{Cu}^{\frac{1}{2}}\,Fe^{\frac{1}{2}})\,S$;
	$(Cu^{\frac{6}{5}}\,Fe^{\frac{2}{5}})\,S$;
	$(Cu^{\frac{4}{3}}\,\overline{Cu}^{\frac{1}{3}}\,Fe^{\frac{1}{3}})\,S$;
Aimant.....	$(\overset{v}{Fe}^{\frac{2}{3}}\,Fe^{\frac{1}{2}})\,O$;
Spinelle, gahnite, fer chromé	$(R, \overset{v}{R}\ldots)^3O$.

Le cuprosum remplace le plomb et l'argent dans la cuproplombite, dans la bournonite et dans le silber-kupferglanz, sans que la substitution du cuprosum au plomb ou à l'argent change la forme des combinaisons de ces derniers. Rappelons ce que nous avons déjà dit plus haut, c'est que le volume atomique est le même pour tous les oxydes précédents, lorsqu'on les formule comme nous venons de le faire.

S'il pouvait rester de l'incertitude dans l'esprit de quelques chimistes sur l'isomorphisme des oxydes R^2O et R^4O^6, j'espère que les faits suivants la dissiperont complétement.

Les épidotes ont été, dans ces dernières années, l'objet des recherches de plusieurs minéralogistes, et principalement de M. Hermann.

Tous les échantillons sur lesquels les analyses ont été faites étaient très-bien cristallisés. Voici les résultats qu'ils ont donnés :

		OXYGÈNE			
	de la silice.	des bases R^3O.		des bases R^4O^6.	de toutes les bases.
de Suland	100	: 65,3	:	30,2	95,5
de Falltigel	100	: 64,2	:	33,0	97,2
de Saint-Marcel	100	: 68,0	:	33,0	101,0
d'Arendal	100	: 66,2	:	33,0	99,2
	100	: 66,3	:	33,0	99,3
d'Achmatowsk	100	: 66,2	:	33,0	99,2
	100	: 69,0	:	34,0	103,0
de Schumnaja	100	: 69,0	:	33,0	102,0
d'Arendal	100	: 66,6	:	35,0	101,6
de Burowa	100	: 64,4	:	37,0	101,4
de Werchnciwinsk	100	: 64,6	:	37,0	101,6
du Dauphiné	100	: 61,7	:	38,4	100,1
d'Achmatowsk	100	: 61,0	:	39,0	100,0
	100	: 59,5	:	39,0	98,5
de Géier	100	: 51,0	:	45,8	96,8
Moyenne	100	: 64,2	:	35,5	99,7

Je passe sous silence douze analyses plus anciennes, qui

donnent les mêmes résultats, et prouvent, comme celles-ci, que l'oxygène des bases R^2O diminue quand l'oxygène des bases R^4O^3 augmente.

En présence d'analyses aussi divergentes, M. Hermann divise les épidotes en trois espèces, dont voici les formules:

$$a.\ 3(SiO^2 + 2R^2O) + 2(3SiO^2 + 2R^4O^3);$$

$$b.\ [3(SiO^2 + 2R^2O) + 2(3SiO^2 + 2R^4O^3)] + [2(SiO^2 + 2R^2O) + (3SiO^2 + 2R^4O^3)];$$

$$c.\ 2[3(SiO^2 + 2R^2O) + 2(3SiO^2 + 2R^4O^3)] + 3[2(SiO^2 + 2R^2O) + (3SiO^2 + 2R^4O^3)].$$

Voilà un silicate qui se présente toujours sous la même forme, avec les mêmes propriétés, avec le même volume atomique, et dont les minéralogistes n'ont fait qu'une seule espèce; le chimiste arrive, exécute ses analyses, et ne trouvant aucun rapport entre la composition de ces diverses variétés, il en fait aussitôt, à l'aide de sa mystérieuse écriture, trois espèces, qui sont aussi éloignées l'une de l'autre que le feldspath l'est du grenat.

Mais au lieu de mettre les bases à 1 atome d'oxygène d'un côté et les bases à 3 atomes de l'autre, réunissons-les toutes ensemble, et comparons l'oxygène qu'elles renferment à celui de l'acide silicique; alors nous trouverons le rapport de 99,7 à 100. Peut-on exiger une preuve plus évidente de l'isomorphisme des oxydes R^2O avec les oxydes R^4O^3!

MM. Rammelsberg et Svanberg trouvent cette conclusion absurde, et ils préfèrent les hiéroglyphes précédents à la formule $SiO^2(R, r)^2$ que je propose.

Je me rappelle qu'autrefois j'admirais la pénétration des chimistes qui nous donnent des formules à nombreuses parenthèses et à nombreux crochets. Je cherchais à deviner comment ils pouvaient découvrir des arrangements aussi compliqués. Plus tard, j'ai appris à un enfant de huit ans à construire de semblables formules, même à les orner d'une ou de plusieurs copules. Je dois avouer qu'il lui arri-

vait souvent de surpasser les maîtres du genre dans la fantaisie de ses constructions.

Un exemple de silicate ne suffit pas ; je vais passer rapidement en revue la composition des silicates les mieux connus et les mieux cristallisés. On verra que, dans une même espèce, le rapport de l'oxygène des bases R^2O à celui des bases R^4O^3 est très-variable, tandis que la somme de l'oxygène des deux espèces de bases est constante ; c'est-à-dire que celles-ci se remplacent mutuellement, dans certaines limites, sans changer la forme du composé dans lequel elles entrent.

Je représente par S le rapport de l'oxygène de la silice à l'oxygène de toutes les bases réunies, et par ω le rapport de l'oxygène des bases R^2O à celui des bases R^4O^3.

Si les formules des minéralogistes sont justes, si les bases R^2O ne remplacent pas les bases R^4O^3, ω doit être constant dans une même espèce.

Je n'attache pas une grande valeur aux formules que je propose, parce que, comme je l'ai déjà dit, il faudrait connaître la formule de la silice, le poids atomique exact du silicium, les divers acides para et métasiliciques, le rôle de l'hydrogène, etc.

Pour pouvoir donner aux silicates leurs véritables formules, je représente la silice par SiO, les bases R^2O par R, et les bases R^4O^3 ou $R^{\frac{4}{3}}O$ par r, et j'admets, dans quelques cas, que l'eau joue le rôle de base.

Grenats et idocrases $SiO^2(R, r)^2$.

Ces deux minéraux sont paramorphes. Dans les grenats, ω est à peu près invariable ; mais, dans les idocrases, ce rapport varie de $\frac{12}{12}$ à $\frac{12}{6,2}$. Aussi n'est-il pas étonnant que les minéralogistes aient proposé des formules aussi différentes

que celles-ci :

$$a.\quad (Si\,O^3 + 3\,R^2\,O) + (Si\,O^3 + R^4\,O^3);$$
$$b.\quad 2\,(Si\,O^3 + 3\,R^2\,O) + (Si\,O^3 + R^4\,O^3).$$

Dans quinze analyses, S varie seulement de $\frac{19}{20}$ à $\frac{21}{20}$, et la moyenne donne $\frac{103}{100}$.

Allanite $Si\,O^2\,(R, r)^2$.

$S = \frac{16}{16}$ et $\frac{16}{16,5}$, tandis que ω varie de $\frac{10}{6,3}$ à $\frac{10}{4,8}$.

Anorthite $Si\,O^2\,(R, r)^2$.

$S = \frac{24}{23}$, tandis que ω varie de $\frac{3,8}{16}$ à $\frac{7}{16}$. Cependant on attribue à ce minéral cette formule :

$$3\,(Si\,O^3 + 3\,R^2\,O) + 8\,(Si\,O^3 + R^4\,O^3),$$

d'après laquelle $\omega = \frac{6}{16}$.

Harmotome $Si\,O^2\,(R, r)^2$.

ω variant de $\frac{1}{2}$ à $\frac{1}{5}$, on a proposé, pour ce seul minéral, les formules suivantes :

$$Si^{11}\,R\,r^4\,Aq^6,$$
$$Si^{13}\,R\,r^4\,Aq^7,$$
$$Si^7\,R\,r^2\,Aq^4,$$
$$Si^{15}\,R\,r^5\,Aq^7.$$

La moyenne d'une vingtaine d'analyses donne pour $S = \frac{24}{23,8}$; une seule formule est donc possible, c'est

$$Si\,O^2\,(R, r, H)^2,$$

ou, en doublant,

$$Si^3 O^3 (R, r, H)^2 + Aq.$$

Ilvaïte $Si O^2 (F, f)^2$.

Le protoxyde et le peroxyde de fer y sont dans des rapports très-variables.

Prehnite $Si O^2 (R, r)^2$.

$$S = \frac{23,2}{22,6}, \frac{22,4}{23,5}, \frac{22,4}{22,6}, \frac{22,4}{22,5}, \frac{22,2}{22,1}, \frac{22,7}{23,4}, \frac{22,7}{22,5}.$$

Voilà un rapport qui est bien constant; voici maintenant les formules qu'on attribue à ce minéral, et qui donnent une idée de la variation de ω :

$$Si^6 R^2 r^3 Aq,$$
$$Si^4 R r^2,$$
$$Si^4 R r^2 Aq,$$
$$Si^3 R r^2,$$
$$Si^{10} R^6 r^9 Aq^2.$$

Si ces formules sont exactes, les caractères minéralogiques sont sans valeur. Je conçois qu'en présence du despotisme de la chimie dualistique, quelques minéralogistes aient préféré retourner à la classification des schorls, des spaths, des pierres précieuses, etc.

Chabasie $Si^4 O^6 R^4 + 3 Aq.$

La moyenne de vingt-quatre analyses donne, pour l'oxygène, le rapport suivant :

$$Si O : R^2 O + R^4 O^3 : Aq :: 24 : 11 : 17;$$

ω varie de $\frac{1}{2,7}$ à $\frac{1}{4,8}$, tandis que la somme de l'oxygène des bases est constante.

Les rapports donnés par l'expérience étant $S^{24} (R r)^{11} Aq^{17}$, je les transforme en $Si^{24} (R, r)^{12} Aq^{18}$ ou $S^4 (R r)^2 Aq^3$. Si

j'altère ainsi un peu le rapport en diminuant la silice, j'y suis autorisé par l'expérience, car on a découvert que la silice, qui est isomorphe avec la chabasie, est entraînée en quantité sensible à l'état de mélange dans la cristallisation de cette dernière.

Thomsonite $Si^2 O^4 R^2 r + Aq$.

La moyenne de huit analyses donne $S = \frac{20}{30,2}$.

Cependant Berzelius propose $Si^{16} Al^{16} Na^3 Ca^3 H^{20}$, d'où $S = \frac{20}{32,5}$.

M. Rammelsberg donne $S^{12} Al^9 R^3 H^7$, d'où $S = \frac{20}{31,7}$.

Mésotype $Si^3 O^5 (R, r H) + Aq$.

La moyenne de quinze analyses donne $S = \frac{5}{6,1}$; ω varie de $\frac{1}{3}$ à $\frac{1}{5,4}$, et, malgré cela, on propose les formules suivantes :

Mésotypes calcaires.....	$Si^{12} R^3 r^6 Aq^6$;
Mésotypes sodiques.....	$S^{12} R^3 r^6 Aq^4$;
Mésotypes calcaréo-sodiques.	$S^{12} R^3 r^6 Aq^5$,

dans lesquelles ω est invariable, tandis que S varie de $\frac{12}{12}$ à $\frac{12}{14}$, ce qui est précisément le contraire de l'expérience.

Cordiérite $Si^4 O^7 (R, r)^6$.

Dans dix analyses, S varie seulement de $\frac{4}{3}$ à $\frac{4}{3,18}$, tandis que ω va de $\frac{4}{15}$ jusqu'à $\frac{7,3}{15}$; aussi a-t-on proposé les formules suivantes :

$$a.\quad (Si O^3 + 3 R^2 O) + (2 Si O^3 + Al^2 O^3);$$
$$b.\quad 3 (2 Si O^3 + 3 R^2 O) + 8 (Si O^3 + Al^2 O^3);$$
$$c.\quad [(2 Si O^3 + 3 Fe^2 O) + 2 (Si O^3 + Al^2 O^3)] + 2 [(2 Si O^3 + 3 Mg^2 O) + 3 (Si O^3 + Al^2 O^3)]$$

Achmite $Si^6 O^7 (R\,r)^4$.

$S = \frac{5}{2,1}$ et $\frac{5}{2,2}$, tandis que ω varie de $\frac{1,7}{10}$ à $\frac{3}{10}$.

Albite $Si^3 O^4 (R, r)^2$.

ω varie de $\frac{2}{9}$ à $\frac{3,6}{9}$, et S seulement de $\frac{36}{12}$ à $\frac{36}{12,5}$.

Apophyllite $Si^8 O^7 (R, H)^4 + 2\,Aq$.

Dans cinq analyses, S varie seulement de $\frac{5}{3,9}$ à $\frac{5}{4,2}$.

On donne $(2\,Si O^2 + K^2 O) + 8\,(Si O^2 + Ca^2 O) + 16\,Aq$.

Axinite.

Les dernières analyses conduisent à la formule

$$3\,(Si^2 O^3 R^4) + Bo O^3 R.$$

Le borate $BO^3 R$ doublé devient $B^2 O^3 + O R^2$.

Brewstérite $Si^8 O^7 (R\,r)^4 + 2\,Aq$.

$S = \frac{5}{4}$, et l'on propose :

a. $Si^{45} Al^{12} R^8 Aq^{13}$;

b. $Si^{80} Al^{18} R^8 Aq^{25}$.

Couzeranite $Si^8 O^8 R^4$.

$S = \frac{3,1}{2}$: cependant on y suppose $Si^6 K^3 + 6\,Si^3 Ca + 6\,Si^3 Al^3$, d'où $S = \frac{2,55}{2}$.

Datholite $Si^2 O^3 Ca\,H + B O^2 Ca$.

Botryolite $Si^2 O^3 Ca\,H + BO^2 Ca + \frac{1}{2} Aq^2$.

Feldspath $Si^3 O^4 (R\,r)^2$.

S va de $\frac{33}{10}$ à $\frac{33}{11}$, tandis que ω varie de $\frac{9,3}{2}$ à $\frac{9}{5,2}$.

Topaze $Si^5 O^9 Al^8 + 4 Fl\,Al$.

Piknite $Si^5 O^{10} Al^{10} + 4 Fl\,Al$.

Chondrodite $Si^3 O^6 Mg^6 + Fl\,Mg$.

Helvine $Si^4 O^6 R^4 + R^2 \begin{matrix} O^{\frac{1}{2}} \\ S^{\frac{1}{2}} \end{matrix}$.

Ce silicate sulfuré donne pour $S = \frac{4}{3,07}$, et cependant on représente ce minéral par

$$3\,(Mn^3 S + Mn^3 O) + (2\,Si O^3 + 3\,Mn^2 O) + 2\,(Si O^3 + Be^4 O^3) + 2\,Si O^3 + Al^4 O^3).$$

Heulandite $Si^8 O^4 R^2 + \frac{3}{2} Aq$.

$S = \frac{6}{5}$, et l'on propose $Si^4 Ca^2 H^{21}$, d'où $S = \frac{6}{5,4}$.

Néphéline $S^3 O^4 (R\,r)^3 + \frac{3}{2} (R\,r)^2 O$.

D'après la moyenne de vingt analyses concordantes, $S = \frac{24}{20}$, et les formules proposées donnent

$$\frac{20}{20} \quad \text{et} \quad \frac{22}{20}.$$

Scapolite $S^3 O^8 (R, r)^4$.

Cinq analyses donnent $S = \frac{3}{2}$; on propose $Si^{12} Al^6 Ca^3$, d'où $S = \frac{3}{2,2}$.

Murchisonite $Si^4 O^8 R^2$.

$S = \frac{4}{1,1}$, et, dans la formule proposée,

$$(4\,Si O^3 + 3\,K^2 O) + 3\,(Si O^3 + Al^4 O^3).$$

$S = \frac{21}{12}$.

Cuivres silicatés $Si^2 O^3 Cu^2 + Aq, + 2\,Aq, + 3\,Aq.$

La cimolite, la dermatine, le dioptase, la chlorophaïte, la fowlérite, la gokumite, l'indianite, le manganèse silicaté, le zinc silicaté, la kirwanite, la knébélite, le lépidomélan, l'ottrélite, la phénakite, la phonolite, la polyadelphite, la rhodalite, la saussurite, la seybertite, la xénolite, la smélite, la muromontite, la liebénérite, la vermiculite appartiennent à la formule

$$Si O^2 (R\,r)^2.$$

D'après ces exemples, on voit combien les formules qu'on attribue aux silicates sont loin de s'accorder avec l'expérience, et que, en général, S est constant, tandis que ω est très-variable.

Je ne veux pas en conclure que les formules que je propose moi-même soient à l'abri de toute objection; mais ce qui est certain, c'est qu'elles sont beaucoup plus simples et s'accordent mieux avec l'expérience que les formules ordinaires.

QUATRIÈME SECTION.

BASYLES OU BASYLIDES.

SUR LES BASYLES OU BASYLIDES.

Je donne le nom de *basyles* aux composés, hypothétiques ou non, analogues à l'uranyle, et dont on peut concevoir l'existence distincte dans certaines combinaisons.

J'ai donné plus haut (1) un petit tableau qui renferme quelques composés de ce genre, comme les tartrates borylique, arsénylique, antimonylique, uranylique et le ferrocyanure nitrylique. La composition de ces sels nous jette

(1) Anomalie du bioxyde d'azote et de l'acide hypo-azotique.

dans un certain embarras, lorsqu'il s'agit de leur appliquer la notation dont nous venons de faire usage pour les sels ferriques, chromiques et aluminiques.

Mais, avant d'entamer ce sujet, il est nécessaire que nous jetions un coup d'œil sur les sels d'uranyle, afin de savoir s'ils sont neutres ou basiques; il faut même que nous examinions cette question : Qu'est-ce qu'un sel neutre? qu'est-ce qu'un nitrate neutre?

A cette question, il y a, comme on le sait, deux réponses :

1°. Un nitrate neutre est un sel qui renferme 5 proportions d'oxygène dans l'acide pour 1 dans la base;

2°. Un nitrate neutre est un sel qui est sans action sur les couleurs rouge et bleue du tournesol.

Nous sommes maîtres de prendre l'une ou l'autre définition; mais encore faut-il que, sous celle que nous prendrons, viennent se ranger des corps qui jouissent d'un certain nombre de propriétés communes.

Or, en adoptant la première définition, il se trouve que tous les *nitrates neutres* ont, non-seulement la même composition (c'est la définition elle-même), mais encore que, presque tous, ont des propriétés semblables. Ainsi la plupart d'entre eux sont sans action sur la teinture de tournesol : ils se préparent facilement en employant non-seulement 1 équivalent de base et 1 équivalent d'acide, mais même un grand excès de ce dernier. Ils sont solubles, et s'obtiennent tous à l'état cristallisé, ce qui permet d'en déterminer avec certitude la composition. Par double décomposition avec un autre sel neutre, ils donnent naissance à deux nouveaux sels qui restent neutres (comme composition), et qui sont sans action sur le tournesol.

Les *nitrates basiques* renferment plus d'une proportion d'oxygène dans la base. Ils sont ordinairement insolubles et incristallisables; ils s'obtiennent difficilement dans un état de pureté suffisant pour pouvoir être soumis à l'ana-

lyse : par conséquent, leurs formules sont très-douteuses. Lorsqu'ils sont cristallisables, ils s'altèrent si l'on veut les purifier par une seconde cristallisation. Mis en présence d'un sel neutre, ils éprouvent une double décomposition irrégulière, d'où résultent tantôt deux sels neutres mêlés d'un excès de base, tantôt un sel neutre et un nouveau sel basique d'une composition variable. L'addition de l'acide nitrique en change immédiatement la basicité.

En adoptant la seconde définition, il se trouve que les *nitrates neutres* renferment des sels solubles, cristallisables, c'est-à-dire quelques-uns des sels que nous avons déjà rangés parmi les sels neutres d'après la première définition ; mais on y rencontre aussi beaucoup de sels peu solubles, ou insolubles, incristallisables, à double décomposition irrégulière. Ces nitrates neutres ont une composition très-variable : les uns renferment 1 proportion d'oxygène, et les autres $\frac{1}{2}$, 2, 3,..., proportions d'oxygène dans la base. De cette classe sont exclus les nitrates de cuivre, de bismuth, de peroxyde de fer, etc., parce qu'ils rougissent la teinture de tournesol.

La première définition est donc préférable à la seconde ; aussi tous les chimistes l'ont-ils adoptée.

Venons maintenant au nitrate uranique $N^2O^5 + U^2O^3$; est-ce un sel neutre ou un sel basique? Il n'y a pas à hésiter ; puisque nous adoptons la première définition, c'est un nitrate basique. Mais voyez la singulière anomalie ! ce sel ne possède pas une seule propriété des sels basiques, et cela à un tel point, que tous les chimistes, avant de connaître sa composition, l'avaient considéré comme un sel neutre.

Ce que nous venons de dire du nitrate, il faut l'appliquer à tous les autres sels uraniques qui ont tous les propriétés des sels neutres, mais qui sont tous, comme composition, basiques, et basiques au même degré.

Cette anomalie des sels uraniques ne tiendrait-elle pas à la définition qu'on donne des sels neutres et à la manière

dont on envisage leur constitution? Un sulfate neutre, dit-on, est un sel dont la base contient 1 et l'acide 3 proportions d'oxygène. Mais les chimistes qui admettent cette définition se gardent bien de l'appliquer aux sulfates neutres de quinine, d'éthylonitraniline; et je pense qu'aucun d'eux ne voudrait considérer les sulfates arsénieux et boriques, obtenus au milieu de l'acide sulfurique bouillant et concentré, comme des sels basiques.

Ne doit-on pas dire qu'un sulfate neutre est un sel dont la composition peut se représenter par 1 proportion de sulfate d'hydrogène, plus 1 proportion de matière oxydée, moins 1 proportion d'eau? Représentons par OZ^2 la composition de la matière oxydée, et établissons le parallèle suivant :

$$\left\{\begin{array}{l} SO^4, H^2 + O, K^2 = \\ SO^4, K^2 + O, H^2 \end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{l} SO^4, H^2 + O, Z^2 = \\ SO^4, Z^2 + O, H^2 \end{array}\right.$$

Il nous montre qu'un sulfate neutre n'est que de l'acide sulfurique dont l'hydrogène a été brûlé ou enlevé, tandis que le reste de la matière oxydée K^2 ou Z^2 est venu prendre la place de l'hydrogène et jouer son rôle. Or, que Z^2 représente du sodium, du fer, du cuivre, ou une matière oxydée, comme l'éthylonitranilium ou l'oxyde uraneux, ou de l'acide arsénieux partiellement désoxydé, peu importe, pourvu que le nouveau sel possède toutes les propriétés des sels neutres.

Les oxydes qui peuvent ainsi brûler l'hydrogène de l'acide sulfurique ne sont donc pas nécessairement des matières qui ne *renferment qu'une* proportion d'oxygène, mais qui peuvent en *céder une* à l'hydrogène. D'après cela, U^2O^3, As^2O^3, Sb^2O^3, Bo^2O^3, N^2O^3, etc., peuvent représenter une proportion d'oxyde équivalant à une proportion de OK^2; mais alors nous sommes entraînés à d'autres conséquences qui vont nous jeter dans un nouvel embarras.

Comment allons-nous noter les sels d'uranyle? Puisque nous les comparons aux sels d'arsényle, de boryle et de nitryle, nous ne pouvons pas représenter l'oxyde uranique autrement que par V^2O^3, l'oxyde uraneux étant U^2O. Par conséquent, l'uranyle ou V^2O^2 est isomère, mais non identique à l'oxyde uraneux. V^2 est un autre équivalent que U^2; il ne joue pas le même rôle, il n'a pas le même poids. Jusqu'à présent nous ne rencontrons pas de difficulté.

Mais est-ce que les oxydes ferrique, manganique, chromique, aluminique, bismuthique et antimonieux ne se comportent pas comme l'oxyde uranique? M. Peligot a fait, dans le temps, quelques recherches pour voir si les oxydes de bismuth et d'antimoine ne seraient pas analogues à l'oxyde d'uranyle, et il a cru devoir se prononcer pour la négative.

Cependant on rencontre plusieurs sels de bismuth et d'antimoine qui sont non-seulement basiques, au point de vue de la composition, mais encore cristallisables, qui rougissent plutôt la teinture de tournesol qu'ils ne la bleuissent, et qui doivent, avec autant de raison que pour les sels d'uranyle, être considérés comme des sels de bismuthyle, d'antimonyle, d'arsényle; tels sont les suivants :

Chlorure d'antimonyle..	$Cl^4Sb^2 + 2O^2Sb^2$	$\doteqdot$ (1) $ClSby$;
Chlorure de bismuthyle.	$Cl^6Bi^2 + 2O^2Bi^2$	$\doteqdot ClBy$;
Sulfate ac. d'antimonyle.	$5SO^3 + 2Sb^2O^3 + 3H^2O$	$\doteqdot SO^4(Sby^{\frac{2}{3}}H^{\frac{1}{2}})^2$ (2);
Sulfate neutre de bismuthyle.....	$SO^3 + Bi^2O^3$	$\doteqdot SO^4By^2$;
Sulfate ac. de bismuthyle	$2SO^3 + Bi^2O^3 + 3H^2O$	$\doteqdot SO^4ByH + Aq.$ (3);
Sulf. ac. d'arsényle crist.	$4SO^3 + 3As^2O^3 + H^2O$	$\doteqdot SO^4Asy^{\frac{3}{2}}H^{\frac{1}{2}}$ (2);
Oxalate ac. d'antimonyle	$2C^2O^3 + Sb^2O^3 + H^2O$	$\doteqdot C^2O^4SbyH$;
Carbonate de bismuthyle.	$CO^2 = Bi^2O^3$	$\doteqdot CO^2By^2$;
Nitrate de bismuthyle...	$N^2O^5 + Bi^2O^3 + 2H^2O$	$\doteqdot NiO^3By + Aq.$ (2).

(1) Je me servirai de ce signe pour exprimer que deux corps ou deux formules se correspondent. Ainsi $P^2O^5 \doteqdot P^2Cl^{10} \doteqdot PCl^5$.

(2) D'après mes analyses inédites.

(3) D'après les analyses de M. Heintz et les miennes.

Il me semble que les sels suivants, *solubles*, *cristallisables*, et *plutôt acides* au papier de tournesol que neutres, ne peuvent pas être rangés parmi les sels basiques, mais bien parmi les sels neutres ou acidés :

Sulfite d'aluminyle.....	$SO^2 + Al^4O^3 + 4H^2O$	$\doteqdot SO^3Aly^2 + 4Aq$
Sulfate d'aluminyle soluble....	$4SO^3 + 3Al^4O^3 + 29H^2O$	$\doteqdot SO^4Aly^{\frac{3}{2}}H^{\frac{1}{2}} + 7Aq$
Alun basique cristallisé.....	$4SO^3 + 3Al^4O^3 + K^2O + 8H^2O$	$\doteqdot SO^4Aly^{\frac{3}{2}}K^{\frac{1}{2}} + 2Aq$
Alun de plume.....	$3SO^3 + F^2O + Mg^2O + Al^4O^3 + 15H^2O$	$\doteqdot SO^4Mg^{\frac{2}{3}}F^{\frac{2}{3}}Aly^{\frac{2}{3}} + 5Aq$
Sulfate de céryle.....	$4SO^3 + 3Cl^4O^3 + 9H^2O$	$\doteqdot SO^4Cey^{\frac{3}{2}}H^{\frac{1}{2}} + 2Aq$
Hyposulfate chromique cristallisé....	$S^2O^5 + Cr^4O^3$	$\doteqdot S^2O^6Cry^2$
Sulfate chrom. soluble.....	$2SO^3 + Cr^4O^3 + xH^2O$	$\doteqdot SO^4CryH + xAq$
Chlorure chrom. soluble.....	$Cl^6Cr^4 + 2Cr^4O^3 + 3H^2O$	$\doteqdot ClCry + \frac{1}{2}Aq$
Sulfite de ferryle.....	$SO^2 + F^4O^3 + 6H^2O$	$\doteqdot SO^3Fy^2 + 6Aq$
Alun basique cristallisé (1).....	$8SO^3 + 3K^2O + 2F^4O^3 + 11H^2O$	$\doteqdot SO^4K^{\frac{3}{4}}Fy^{\frac{3}{2}}H^{\frac{3}{4}} + Aq$
Alun basique d'ammoniaque.....	$8SO^3 + 3Am^2O + 2F^4O^3 + 11H^2O$	$\doteqdot SO^4Am^{\frac{3}{4}}Fy^{\frac{3}{4}}H^{\frac{3}{4}} + Aq$
Autre alun déliquescent, environ....	$8SO^3 + 2K^2O + 3F^4O^3 + 19H^2O$	$\doteqdot SO^4K^{\frac{3}{4}}Fy^{\frac{3}{4}}H^{\frac{3}{4}} + 2Aq$
Sulfate acide de ferryle.....	$2SO^3 + F^4O^3 + 9H^2O$	$\doteqdot SO^4FyH + 4Aq$

(1) D'après mes analyses inédites.

Quelle différence y a-t-il entre les sels de chromyle, de ferryle, d'aluminyle, d'antimonyle, de bismuthyle et ceux de l'uranyle? A peine pourrait-on en citer une; c'est que les premiers sels sont décomposables par l'eau, tandis que ceux de l'uranyle ne le sont pas. Mais cela ne suffit pas pour faire considérer les uns comme des sels basiques, et les autres comme des sels neutres.

Cependant il existe une différence, non pas dans les propriétés des sels, mais entre le fer, l'antimoine, etc., et l'urane; c'est que l'urane ne donne que des sels d'uranyle, et pas un seul d'uranicum; tandis que le fer, l'antimoine, etc., donnent, non-seulement des sels de ferryle, d'antimonyle, etc., mais encore des sels de ferricum, d'antimoine, etc.

Puisqu'il existe des sels de ferricum, pourquoi n'y aurait-il pas des sels de ferricum basiques? S'il existe des sels de ferricum basiques, en quoi différeront-ils des sels de ferryle? Si les sels de ferryle sont des sels basiques de ferricum, pourquoi les sels d'uranyle ne seraient-ils pas des sels basiques d'uranicum?

Au milieu de ces difficultés, je me suis demandé s'il n'y aurait pas des sels de ferricum basiques isomères des sels de ferryle neutre:

= Sel basique de ferricum..... $SO^4 f^2 + 2 O f^2$;
Sel neutre de ferryle..... $SO^4 Fy^2$.

Je parais, ici, rejeter la question dans les hypothèses, afin d'éviter de la résoudre; mais en demandant si le sulfate neutre de ferryle ne serait pas isomère avec le sulfate tribasique de ferricum, je laisse la question sur le terrain de l'expérience, car s'il y a deux sulfates isomères, nous devrons leur trouver des propriétés différentes.

Ce sujet est très-difficile à traiter, car les corps auxquels on a affaire sont pour la plupart insolubles et incristallisables, ce qui rend leurs formules très-incertaines. Je me bor-

nerai à rappeler quelques faits, sans prétendre qu'ils soient suffisants pour vider la question.

Le premier qui me frappe, c'est de voir que certains sulfates basiques sont insolubles, tandis que d'autres sulfates qui ont la même composition, ou même qui sont plus basiques, sont solubles. Ainsi l'aluminite $SO^3 + Al^4O^3 + 9H^2O$ est soluble, tandis qu'on peut avoir en dissolution un sel de même composition, comme le prouve l'expérience suivante: j'ai fait dissoudre dans l'eau 3 proportions de sulfate d'alumine, soit $3SO^3 + Al^4O^3$; ensuite j'y ai ajouté, goutte à goutte, du carbonate de soude, en agitant chaque fois pour redissoudre le précipité formé. Lorsqu'il y eut un léger trouble permanent, je cessai l'addition du carbonate, et je trouvai que j'en avais employé 2 proportions, la liqueur *rougissant* encore fortement la teinture de tournesol. Cette liqueur devait donc renfermer du sulfate d'alumine tribasique, car

$$(3SO^3 + Al^4O^3) + 2Na^2O = 2(SO^3 + ONa^2) + (SO^6 + Al^4O^3).$$

Ce sous-sulfate, acide et très-soluble, a peu de stabilité, et il se précipite ou se décompose, soit par l'addition de l'eau, soit par l'ébullition.

D'après quelques chimistes, le précipité qui se forme dans ce cas aurait précisément la composition de l'aluminite; mais tous les expérimentateurs n'ont pas trouvé les mêmes résultats.

Quoi qu'il en soit, nous avons donc deux sulfates aluminiques tribasiques, l'un soluble, l'autre insoluble. L'aluminite ne serait-elle pas un sulfate d'aluminicum *basique* $SO^4Al^2 + 2Al^2O + 9Aq$, et, par conséquent, insoluble, tandis que le sel soluble serait un sulfate d'aluminyle neutre SO^4Aly^2, ou un sel double $SO^4(Aly, Na)^2$.

On conçoit alors pourquoi le sulfate d'aluminicum neutre SO^4Al^2, possédant une réaction acide, la conserve, malgré l'addition du carbonate de soude: en effet, l'alumine,

mise peu à peu en liberté, au lieu de rendre le sel basique, le ferait passer à l'état de sel d'aluminyle.

Il existe un autre sel d'alumine soluble, qui renferme

$$3\,SO^3 + Fe^2O + Mg^2O + Al^4O^3 + 15\,Aq,$$

et qu'on peut considérer comme une combinaison des trois sels suivants :

$$SO^4F^2 + 5\,Aq,$$
$$SO^4Mg^2 + 5\,Aq,$$
$$SO^4Aly^2 + 5\,Aq.$$

Le sulfate ferrique se comporte comme le sulfate aluminique. Si l'on opère sur une dissolution très-concentrée, en y versant peu à peu un mélange d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque, la liqueur, d'abord à peine jaunâtre, prend une couleur rouge-brun très-foncée; abandonnée à elle-même pendant vingt-quatre heures, elle reste translucide en prenant une consistance gélatineuse. Chauffée doucement, la liqueur se coagule peu à peu, comme du blanc d'œuf, en restant translucide, et de l'eau versée sur cette matière coagulée reste incolore. Si l'on précipite cette dissolution par de l'alcool, on obtient une matière sirupeuse qui, par la dessiccation, devient dure, brillante et translucide. Ce sel, ainsi desséché, n'a pas perdu sa solubilité; exposé à l'air, il en attire l'humidité et tombe en déliquescence; mais si l'on étend d'eau la dissolution, ou si on la chauffe légèrement, le sel devient insoluble ou se décompose.

Un précipité analogue, obtenu par la potasse et l'alcool, a donné à M. Soubeiran,

$$8\,SO^3 + 2\,K^2O + 3\,F^4O^3 + 22\,H^2O,$$

soit

$$2\,(SO^3 + OK^2) + 3\,(2\,SO^3 + F^4O^3) + 22\,Aq;$$

ou bien, en n'y admettant que 19 Aq, et en supposant que

c'est un sel acide de ferryle,

$$SO^4 K^{\frac{2}{4}} Fy^{\frac{2}{4}} H^{\frac{2}{4}} + 2\,Aq.$$

Le sel de ferryle soluble se coagulerait par la chaleur et deviendrait insoluble en passant à l'état de sel de ferricum basique.

Le sulfate chromique présente des phénomènes analogues. Ce sel, comme tous les autres sels chromiques, se présente tantôt avec une couleur bleue ou violacée, tantôt avec une couleur verte. Ces changements de couleurs tiendraient-ils à la présence du chromicum dans certains cas, ou à celle du chromyle dans d'autres ?

Les chimistes ne sont pas d'accord sur la solubilité du sulfate de bismuth. Cela tient, comme je vais le démontrer, à l'existence de deux sulfates, dont l'un est soluble et l'autre insoluble.

Qu'on fasse dissoudre du bismuth dans de l'acide nitrique bouillant, et que, dans la liqueur, on verse de l'acide sulfurique ; tantôt il n'y aura pas de précipité, et tantôt il s'en formera un très-abondant. Que, sur ce précipité, on verse quelques gouttes d'eau, tantôt il se dissoudra subitement, et tantôt il restera insoluble, quelle que soit la quantité d'eau que l'on y aura ajoutée. Voici l'explication du phénomène : Si l'on verse l'acide sulfurique dans la dissolution froide du nitrate, et en n'opérant pas sur une trop grande quantité, afin que la liqueur ne s'échauffe pas, il n'y a pas de précipité. Ajoute-t-on trop d'acide sulfurique ; alors il se dépose un sulfate de bismuth cristallisé en aiguilles, peu soluble dans l'acide sulfurique, mais extrêmement soluble dans l'eau.

Si, sur ce sulfate cristallisé, on verse quelques gouttes d'eau, ou bien une très-grande quantité d'eau, il se dissout immédiatement ; mais si l'on chauffe la dissolution, quelque petite ou quelque grande que soit l'eau ajoutée, peu à peu il se précipite du sulfate de bismuth, qui ne se redis-

sout plus dans l'eau, ni à froid ni à chaud, même en y ajoutant une grande quantité d'acide sulfurique.

N'aurait-on pas, dans un cas, du sulfate de bismuthicum; dans l'autre, du sulfate de bismuthyle?

On sait qu'une des variétés de l'acide arsénieux rougit la teinture de tournesol, tandis que l'autre la bleuit. Ce dernier ne serait-il pas l'oxyde d'arsényle $O + (O^3 As^2)$?

Les hydrates d'alumine, naturels et artificiels, se dissolvent dans l'acide sulfurique. Le diaspore y est insoluble, et, chose remarquable, il y devient soluble après avoir perdu son eau. N'y aurait-il pas un oxyde d'aluminicum $Al^3 O$, et un acide aluminique anhydre ou hydraté $= Al^3 O^3$?

Le bleu de Prusse soluble provient de l'oxydation du précipité qui se forme lorsqu'on verse du prussiate de potasse dans un sel ferreux. On ne conçoit guère comment un sel insoluble de fer peut acquérir de la solubilité en devenant basique. Admettons que l'oxygène, en oxydant le ferrosum, le fasse passer à l'état de ferryle; alors le précipité blanc ferreux et le bleu de Prusse soluble se représenteront de la manière suivante :

Ferrocyanure d'hydrogène.....	$C^6 N^6 F^2, H^4$;
Ferrocyanure de ferrosum et de potassium, ou précipité blanc.....	$C^6 N^6 F^2, F^2 K^2$;
Ferrocyanure de ferryle, de potassium et d'hydrogène (bleu de Prusse soluble)	$C^6 N^6 F^2, K^2 Fy H + x Aq.$

Ce dernier, au lieu d'être un sel basique, serait un sel acide et soluble.

Les sulfates chromique, aluminique et ferrique nous présentent encore, d'après M. Jacquelain, un fait extrêmement remarquable. Suivant que la dissolution de ces sels a été faite à chaud ou à froid, que la dissolution est chaude ou froide, qn'on a laissé refroidir celle-ci depuis peu ou depuis longtemps, on peut en précipiter tout l'acide sulfurique par les sels de barium, ou seulement une partie. La

liqueur qui précipite complétement, et celle qui précipite partiellement, étant isomères, l'une ne renfermerait-elle pas du sel de ferryle ou de chromyle, et l'autre un sel de ferricum ou de chromicum?

Les chlorures nous offriraient sans doute des faits semblables. M. Phillips donne une analyse d'un chlorure ferrique quatorze fois basique et encore soluble. Cette grande basicité pour un sel soluble m'ayant paru extraordinaire, j'ai voulu répéter moi-même l'analyse; mais en versant du nitrate d'argent dans la dissolution de ce sel, celle-ci devient laiteuse, et ne contient qu'un faible précipité qui n'a nullement l'aspect caillebotté. Si l'on essaye de filtrer cette liqueur, en employant même quatre ou cinq filtres les uns dans les autres, elle reste toujours laiteuse; mais, par l'ébullition avec l'acide nitrique, le précipité augmente peu à peu. Il est donc possible que M. Phillips n'ait pas précipité tout le chlore, ce qui aura donné une si grande basicité à son sel.

Pour que mon hypothèse sur les sels de ferryle et de ferricum pût être acceptée, il faudrait avoir des analyses exactes, mettre à part les sels qui auraient des propriétés communes, et voir si aux analyses qui s'accorderaient avec la théorie du ferryle correspondraient des sels qui auraient des propriétés communes. La simplicité des formules pourrait servir aussi de guide dans ce cas. Je citerai, comme exemple, un alun basique, cristallisé en prismes hexagones réguliers, et dont la formule est

$$4\,SO^3 + 2\,K^2O + F^4O^3 + 6\,Aq.$$

RADCLIFFE

Si nous la représentons avec le ferricum, nous aurons

$$\left(4\,SO^3 + \begin{matrix} 2\,K^2O \\ 2\,f^2O \end{matrix}\right) + f^2O + 6\,Aq,$$

qui n'est pas réductible. Si nous adoptons la théorie du

ferryle, nous aurons

$$\left(4\,SO^3 + \begin{matrix} 2\,K^3\,O \\ Fy^2O \\ H^2\,O \end{matrix}\right) + 5\,Aq,$$

qui est également irréductible. En conséquence, j'ai repris cette analyse, et j'ai trouvé la composition suivante :

$$8\,SO^3 + 3\,K^2O + 2\,F^4O^3 + 11\,Aq,$$

ce qui donne, avec le ferricum, la formule

$$\left(8\,SO^3 + \begin{matrix} 3\,K^2O \\ 5\,f^2O \end{matrix}\right) + f^2O + 11\,Aq,$$

qui est irréductible. Avec le ferryle, elle devient

$$\left(8\,SO^3 + \begin{matrix} 3\,K^3\,O \\ 2\,Fy^2O \\ 3\,H^2\,O \end{matrix}\right) + 8\,Aq,$$

qui, divisée par 8, donne

$$SO^4\,K^{\frac{3}{4}}\,Fy^{\frac{2}{4}}\,H^{\frac{3}{4}} + Aq.$$

C'est donc un sel acide et soluble.

Mais, je le répète, ces analyses sont entourées de difficultés, et il est nécessaire qu'elles soient contrôlées par plusieurs chimistes, et surtout qu'on s'attache à obtenir des produits purs.

TROISIÈME PARTIE.

MÉTAMORPHOSES.

PREMIÈRE SECTION.

RÉACTIONS SYMÉTRIQUES. — CLASSIFICATION DES RÉACTIONS. — SUBSTITUTIONS.

RÉACTIONS SYMÉTRIQUES.

L'étude des réactions chimiques nous est indispensable pour classer les substances organiques, car une bonne classification doit être, pour ainsi dire, la résultante de toutes ces réactions. Parmi celles-ci, les unes sont extrêmement nettes et peuvent s'expliquer à l'aide d'équations très-simples, telle est la décomposition de l'oxamide par la potasse; les autres, au contraire, sont complexes et ne se laissent plus mettre en équation, à cause des nombreux produits qui se forment, comme lorsqu'on distille du sucre avec de la chaux. Nous disons qu'il y a *métamorphose* dans le premier cas, et *destruction* dans le second. Non pas que nous fassions une différence absolue entre ces deux espèces de réactions, car la seconde n'est probablement due qu'à de nombreuses métamorphoses qui s'opèrent successivement. Ainsi, l'action que la potasse exerce sur l'indigo peut tout aussi bien être considérée comme une destruction que comme une métamorphose, parce qu'il se forme un assez grand nombre de produits dont l'apparition simultanée paraît difficile à expliquer, mais dont la formation successive se laisse représenter par des équations très-simples.

On sait qu'il se forme, dans cette circonstance, de l'indigo blanc de l'isatinate, du carbanilate et du carbonate de potasse, de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone et de l'aniline. L'on obtient

1°. $3\,C^{8}H^{5}NO + KHO + H^{2}O = \underset{\text{isatinate.}}{C^{8}H^{6}KNO^{3}} + \underset{\text{indigo blanc.}}{C^{16}H^{12}N^{2}O^{2}}$;
indigo.

2°. $C^{16}H^{12}N^{2}O^{2} + 2\,KHO + 2\,H^{2}O = 2\,C^{8}H^{6}KNO^{3} + H^{6}$;

3°. $C^{8}H^{6}KNO^{3} = \underset{\text{carbanilate.}}{C^{7}H^{6}KNO^{2}} + CO$;

4°. $C^{7}H^{6}KNO^{2} + KHO = \underset{\text{aniline.}}{C^{6}H^{7}N} + CO^{3}K^{2}$.

Nous dirions, volontiers, que cette série de métamorphoses amène la destruction de l'indigo.

Nous laisserons la destruction pour ne nous occuper que des métamorphoses, et encore négligerons-nous, comme nous étant inutiles pour parvenir à notre but, les réactions dans lesquelles la substance, soumise à l'expérience, se divise en deux parties renfermant l'une et l'autre du carbone; à moins que nous n'admettions que cette substance était une combinaison de ces deux parties, comme le carbanilide qui peut se décomposer en acide carbonique et en aniline.

Les métamorphoses étant ainsi à peu près limitées, on reconnaît que les corps qui les subissent, peuvent disparaître, changer d'état, passer successivement d'une forme à l'autre, et réapparaître avec leurs premières propriétés. Dans les phases qu'ils parcourent, ces corps donnent naissance à une multitude de nouveaux composés qui constituent une espèce de famille dont tous les membres peuvent se métamorphoser les uns dans les autres; tel est, par exemple, l'éthérène qui se change en liqueur des Hollandais, en éthérène chloré, en perchlorure de carbone, en acide chloracétique, en acide acétique, en acétate de potasse ou de soude, en aldéhyde, en éther acétique, etc., et peut

de nouveau réapparaître sous la forme du perchlorure de carbone, ou même sous sa forme première.

Malgré leur diversité apparente, on reconnaît que presque toutes les métamorphoses rentrent dans deux cas principaux : 1° l'*addition* ou la *soustraction* d'un corps simple ou composé ; 2° la *substitution*, ou, ce qui revient presque toujours au même, la *double décomposition*.

La métamorphose par substitution est sans contredit le cas le plus fréquent, et si ce fait n'a pas encore frappé les chimistes, cela tient, d'une part, à l'emploi qu'ils font des formules dualistiques, et, de l'autre, aux réactions secondaires qui masquent la *symétrie* des réactions primitives.

Je me sers de ce mot *symétrie*, parce que si l'on met en équation les réactions par substitution, en écrivant le second membre au-dessous du premier, on aperçoit que chaque terme du membre supérieur a un terme correspondant dans le membre inférieur, comme dans cet exemple

$$SO^4H^2 + Z^2 =$$
$$SO^4Z^2 + H^2.$$

Ainsi, il y a réaction symétrique lorsqu'on traite un sel par un métal ou par un oxyde, un hydrate, un bioxyde, un acide, un anhydride, un autre sel, etc. ; car il tend toujours à se déplacer ou à se former un autre métal, ou un autre oxyde, hydrate, bioxyde, anhydride, ou un autre sel. Si la symétrie n'a pas lieu, c'est qu'une réaction secondaire vient la détruire, ou bien que le corps qu'on veut former ou déplacer, ne peut exister au milieu des circonstances dans lesquelles on opère. Ainsi, lorsqu'on verse de l'acide sulfurique sur un carbonate, on devrait avoir la symétrie suivante :

$$SO^4H^2 + CO^3K^2 =$$
$$SO^4K^2 + CO^3H^2.$$

Mais CO^3H^2, ne pouvant exister dans les circonstances ordinaires, se décompose en CO^2 et H^2O ; alors la symétrie n'existe plus.

Ce qu'il y a de remarquable dans les réactions symétriques, c'est que presque toujours le volume gazeux des corps employés est égal au volume des corps produits. Nous pouvons très-bien nous servir ici des volumes, même pour les corps qui ne se laissent pas réduire en vapeurs, puisque l'expérience nous a démontré que dans les $\frac{99}{100}$ des cas, les molécules correspondent à 2 volumes. Ainsi, si nous voulions employer les formules ordinaires, on verrait que pour faire du chlorate de potasse, il faut employer 36 volumes de chlore et d'hydrate de potasse, et qu'on obtient 36 volumes d'eau, de chlorure et de chlorate potassiques.

Citer des exemples de réactions symétriques, comme la décomposition du sulfate de potasse par le nitrate de baryte, serait inutile. Je choisirai, au contraire, des exemples dans lesquels cette symétrie n'est pas apparente, soit à cause de la formation des produits secondaires, soit à cause de l'emploi des formules dualistiques. Je me servirai d'abord de celles-ci :

Action :

1°. Du chlore sur l'hydrogène.....	$Cl^2 + H^2 = Cl^2H^2$;
2°. Du chlore sur l'hydrate de potasse.....	$2Cl^2 + 2(H^2O + OK^2) = Cl^2K^2 + (Cl^2O + OK^2) + 2H^2O$;
3°. Du chlore sur l'hydrate de potasse..... ..	$6Cl^2 + 6(H^2O + OK^2) = 5Cl^2K^2 + (Cl^2O^5 + OK^2) + 6H^2O$;
4°. Du chlore et de l'iode sur l'eau..... ...	$5Cl^2 + I^2 + 6H^2O = 5Cl^2H^2 + (I^2O^5 + H^2O)$;
5°. De l'iode et de l'acide sulfureux sur l'eau.....	$SO^2 + I^2 + H^2O = SO^3 + H^2I^2$;
6°. Du chlore sur l'ammoniaque....	$6Cl^2 + 4H^6N^2 = Cl^6N^2 + 3(H^2Cl^2 + H^6N^2)$;
7°. De l'iode sur l'ammoniaque.....	$12I^2 + 6H^6N^2 = (2I^6N^2 + H^6N^2) + 6(H^2I^2 + H^6N^2)$;
8°. De l'acide sulfurique sur le peroxyde de manganèse	$SO^3 + O^2Mn^2 = (SO^3 + OM^2) + O$;
9°. Du chlorure de cyanogène solide sur l'ammoniaque.	$(C^6N^6 + Cl^6) + 4H^6N^2 = C^6H^{14}Cl^2N^4 + 2(H^2Cl^2 + H^6N^2)$;
10°. Du chlorure de benzoïle sur l'eau.....	$(2C^{14}H^{10}, O^3 + C^{14}H^{10}, Cl^6) + 3H^2O = 3C^{14}H^{10}, O^3 + 3H^2Cl^2$.

Ainsi, il ne paraît exister aucune symétrie dans ces réactions.

Écrivons maintenant ces mêmes réactions dans la notation unitaire; alors nous aurons :

1°..... $\begin{cases} \text{Cl Cl} + \text{HH} = \\ \text{Cl H} + \text{Cl H}; \end{cases}$

2°..... $\begin{cases} \text{Cl Cl} + \text{HKO} + \text{HKO} = \\ \text{Cl K} + \text{ClKO} + \text{HHO}; \end{cases}$

3°..... $\begin{cases} 3\,\text{Cl Cl} + 2\,\text{HKO} + \text{HKO} + 3\,\text{HKO} = \\ 3\,\text{Cl K} + 2\,\text{Cl K} + \text{ClKO}^3 + 3\,\text{HHO}; \end{cases}$

4°..... $\begin{cases} 5\,\text{Cl Cl} + 5\,\text{HHO} + \text{HHO} + = = \\ 5\,\text{Cl H} + 5\,\text{Cl H} + \text{IHO}^3 + \text{IHO}^3; \end{cases}$

5°..... $\begin{cases} \text{SH}^2\text{O}^3 + = + \text{HHO} = \\ \text{SH}^2\text{O}^4 + \text{IH} + \text{HI}; \end{cases}$

6°..... $\begin{cases} 3\,\text{Cl Cl} + \text{N}^2\text{N} = \\ 3\,\text{Cl H} + \text{Cl}^3\text{N}; \end{cases}$

7°..... $\begin{cases} 2 = + \text{H}^3\text{N} = \\ 2\,\text{IH} + \text{HI}^2\text{N}; \end{cases}$

8°..... $\begin{cases} \text{SO}^4\text{H}^2 + \text{Mn}^2\text{O}^2 = \\ \text{SO}^4\text{Mn}^2 + \text{H}^2\text{O} + \text{O}; \end{cases}$

9°..... $\begin{cases} \text{C}^3\text{N}^3\text{Cl}, \text{Cl}^2 + \text{H}^2, \quad \text{H}^4\text{N}^2 = \\ \text{H}^2, \quad \text{Cl}^2 + \text{C}^3\text{N}^3\text{Cl}, \text{H}^4\text{N}^2; \end{cases}$

chlorocyanamide.

10°..... $\begin{cases} \text{C}^7\text{H}^5\text{Cl O} + \text{H}^2\text{O} = \\ \text{C}^7\text{H}^6\text{O}^2 + \text{H Cl}. \end{cases}$

Dans la sixième et septième réaction, j'ai fait abstraction de deux corps secondaires, l'hydrochlorate et l'hydriodate d'ammoniaque.

Dans la huitième, il devrait se former de l'eau oxygénée; mais ce corps ne pouvant exister en présence du bioxyde de manganèse, se décompose en abandonnant de l'oxygène, qui trouble la symétrie de la réaction.

La neuvième action est encore symétrique; mais si l'on opère à une température élevée, la chlorocyanamide se décompose en donnant du mellon; alors il n'y a plus de symétrie.

Action :

1°. Du chlore sur l'hydrogène..... ..... $Cl^2 + H^2 = Cl^2H^2$;

2°. Du chlore sur l'hydrate de potasse..... $2Cl^2 + 2(H^2O + OK^2) = Cl^2K^2 + (Cl^2O + OK^2) + 2H^2O$;

3°. Du chlore sur l'hydrate de potasse..... .. $6Cl^2 + 6(H^2O + OK^2) = 5Cl^2K^2 + (Cl^2O^5 + OK^2) + 6H^2O$;

4°. Du chlore et de l'iode sur l'eau..... $5Cl^2 + I^2 + 6H^2O = 5Cl^2H^2 + (I^2O^5 + H^2O)$;

5°. De l'iode et de l'acide sulfureux sur l'eau..... $SO^2 + I^2 + H^2O = SO^3 + H^2I^2$;

6°. Du chlore sur l'ammoniaque.... ..... $6Cl^2 + 4H^6N^2 = Cl^6N^2 + 3(H^2Cl^2 + H^6N^2)$;

7°. De l'iode sur l'ammoniaque..... ..... $12I^2 + 6H^6N^2 = (2I^6N^2 + H^6N^2) + 6(H^2I^2 + H^6N^2)$;

8°. De l'acide sulfurique sur le peroxyde de manganèse $SO^3 + O^2Mn^2 = (SO^3 + OM^2) + O$;

9°. Du chlorure de cyanogène solide sur l'ammoniaque. $(C^6N^6 + Cl^6) + 4H^6N^2 = C^6H^{14}Cl^2N^4 + 2(H^2Cl^2 + H^6N^2)$;

10°. Du chlorure de benzoïle sur l'eau..... $(2C^{14}H^{10}, O^3 + C^{14}H^{10}, Cl^6) + 3H^2O = 3C^{14}H^{10}, O^3 + 3H^2Cl^2$.

Ainsi, il ne paraît exister aucune symétrie dans ces réactions.

Écrivons maintenant ces mêmes réactions dans la notation unitaire; alors nous aurons :

1°..... $\begin{cases} \mathrm{Cl\,Cl} + \mathrm{HH} = \\ \mathrm{Cl\,H} + \mathrm{Cl\,H}; \end{cases}$

2°..... $\begin{cases} \mathrm{Cl\,Cl} + \mathrm{HKO} + \mathrm{HKO} = \\ \mathrm{Cl\,K} + \mathrm{Cl\,KO} + \mathrm{HHO}; \end{cases}$

3°..... $\begin{cases} 3\,\mathrm{Cl\,Cl} + 2\,\mathrm{HKO} + \mathrm{HKO} + 3\,\mathrm{HKO} = \\ 3\,\mathrm{Cl\,K} + 2\,\mathrm{Cl\,K} + \mathrm{ClKO^3} + 3\,\mathrm{HHO}; \end{cases}$

4°..... $\begin{cases} 5\,\mathrm{Cl\,Cl} + 5\,\mathrm{HHO} + \mathrm{HHO} + = = \\ 5\,\mathrm{Cl\,H} + 5\,\mathrm{Cl\,H} + \mathrm{IHO^3} + \mathrm{IHO^3}; \end{cases}$

5°..... $\begin{cases} \mathrm{SH^2O^3} + = + \mathrm{HHO} = \\ \mathrm{SH^2O^4} + \mathrm{IH} + \mathrm{HI}; \end{cases}$

6°..... $\begin{cases} 3\,\mathrm{Cl\,Cl} + \mathrm{N^2N} = \\ 3\,\mathrm{Cl\,H} + \mathrm{Cl^3N}; \end{cases}$

7°..... $\begin{cases} 2 = + \mathrm{H^3N} = \\ 2\,\mathrm{IH} + \mathrm{HI^2N}; \end{cases}$

8°..... $\begin{cases} \mathrm{SO^4\,H^2} + \mathrm{Mn^2O^2} = \\ \mathrm{SO^4\,Mn^2} + \mathrm{H^2O} + \mathrm{O}; \end{cases}$

9°..... $\begin{cases} \mathrm{C^3N^3Cl,\ Cl^2} + \mathrm{H^2}, \qquad \mathrm{H^4N^2} = \\ \mathrm{H^2}, \qquad \mathrm{Cl^2} + \mathrm{C^3N^3Cl},\ \mathrm{H^4N^2}; \end{cases}$

chlorocyanamide.

10°..... $\begin{cases} \mathrm{C^7H^5ClO} + \mathrm{H^2O} = \\ \mathrm{C^7H^6O^2} + \mathrm{HCl}. \end{cases}$

Dans la sixième et septième réaction, j'ai fait abstraction de deux corps secondaires, l'hydrochlorate et l'hydriodate d'ammoniaque.

Dans la huitième, il devrait se former de l'eau oxygénée; mais ce corps ne pouvant exister en présence du bioxyde de manganèse, se décompose en abandonnant de l'oxygène, qui trouble la symétrie de la réaction.

La neuvième action est encore symétrique; mais si l'on opère à une température élevée, la chlorocyanamide se décompose en donnant du mellon; alors il n'y a plus de symétrie.

Le chlore, le brome et l'iode, en agissant sur les substances organiques, donnent presque toujours des équations symétriques, comme lorsque le chlore agit sur l'éther :

$$C^4 H^{10} O + H^{10} Cl Cl =$$
$$C^4 Cl^{10} O + H^{10} Cl H.$$

Il en est de même avec l'acide nitrique, comme dans cet exemple :

$$C^6 H^6 O \quad + 3 XHO =$$
$$C^6 H^3 X^3 O + 3 HHO;$$

acide picrique.

et avec les acides, les alcalis, les chlorides, etc., lorsqu'ils agissent sur les alcools, les éthers, les amides, etc.

Enfin, il est à remarquer que la plupart de ces réactions, lorsqu'on veut faire usage des radicaux, comme l'amide, l'imide, l'éthyle, l'acétyle, etc., simulent singulièrement la double décomposition de deux sels l'un par l'autre. Il est inutile de citer des exemples trop connus. Je me borne à faire voir que la dixième réaction, qui paraît si éloignée de la double décomposition saline, l'imite parfaitement, si l'on admet que l'eau oxygénée est un radical analogue au chlore, hypothèse qui, dans des milliers de cas, est aussi plausible que celle de l'éthyle ou de l'amide. Représentons l'eau oxygénée par E^2 analogue à Cl^2; alors l'eau, l'acide de ce nouveau radical, devient EH, et donne avec le chlorure de benzoïle :

$$Bz\,Cl + EH =$$
$$Bz\,E + Cl\,H;$$

avec le chloride phosphoreux,

$$P Cl^3 + 3 EH =$$
$$PE^3 + 3 Cl H;$$

et ainsi de suite.

Je citerai encore l'action du chlorure de benzoïle sur

l'acide benzoïque. En faisant du benzoïle un radical, et de l'acide benzoïque un corps analogue à l'acide chlorhydrique, on a

$$C^7H^5O, Cl + C^7H^5O^2 + H = H, Cl + C^7H^5O^2, C^7H^5O,$$

c'est-à-dire que l'acide benzoïque anhydre serait un benzoate de benzoïle. Envisagées *de cette façon, on peut alors dire que presque* toutes les métamorphoses de la chimie organique ne sont que des substitutions, ou des doubles décompositions, ou des réactions symétriques.

CLASSIFICATION DES RÉACTIONS.

Les réactions, avons-nous dit, doivent servir de base à une classification chimique; mais pour que cela soit possible, il faut que ces réactions soient elles-mêmes susceptibles d'être classées. Or, d'après ce que nous venons de dire sur les réactions symétriques, et surtout de celles qui simulent la double décomposition saline, il doit être difficile de les distinguer les unes des autres, et par conséquent de les classer.

C'est, en effet, ce qui paraît être quand on examine l'action du chlore sur l'hydrogène et sur l'hydrure de benzoïle, celle du chlorure de benzoïle sur l'eau, et celle du chlorure de potassium sur l'iodure de sodium; car il suffit de les mettre en regard pour voir qu'elles se ressemblent au plus haut degré :

$$\left.\begin{matrix} ClCl + HH = \\ ClH + ClH \end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix} ClCl + BzH = \\ ClH + BzCl \end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix} BzCl + EH = \\ BzE + ClH \end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix} ClK + INa = \\ ClNa + IK \end{matrix}\right\};$$

et cependant personne ne les confond. Cela tient à ce que, pour comparer deux réactions, il ne suffit pas, ainsi que nous venons de le faire, de les mettre en équation, et de voir si elles se correspondent terme à terme; il faut encore que ceux-ci aient de l'analogie entre eux.

Nous sommes donc amenés à cette conséquence, que

pour classer les réactions, il faut d'abord avoir une classification des corps. Mais comme nous ne pouvons obtenir celle-ci qu'à l'aide des réactions, nous tombons inévitablement dans un cercle vicieux. Il ne peut en être autrement; cela revient à dire que la classification des corps et l'étude des réactions doivent se prêter un mutuel secours et s'améliorer progressivement.

La classification des réactions ne nous offrirait néanmoins qu'un intérêt secondaire, si elle ne devait pas nous conduire à la découverte des lois qui président aux réactions elles-mêmes. Les chimistes ont reconnu depuis longtemps que la plupart des substances minérales analogues, soumises à des réactions semblables, donnent de nouveaux corps qui sont analogues entre eux. Ils ont bien reconnu qu'il en était encore de même pour certaines substances organiques; que quelques éthers se forment en vertu d'équations semblables; que la réaction qui donne la benzamide est semblable à celle qui fournit l'oxamide; que la même équation s'applique à la décomposition de l'acide sulfovinique et de l'acide sulfométhylique par la potasse, etc. Mais ils ne pensaient pas que ces équations pourraient les conduire un jour à une loi générale. En effet, les principaux corps qu'ils maniaient étaient loin de donner toujours des corps analogues par des réactions semblables. Ainsi l'acide camphorique, en perdant 1 atome d'eau, donnait un anhydride, tandis que les acides citrique et malique formaient, dans les mêmes circonstances, de nouveaux acides. L'oxalate d'ammoniaque, en perdant 2 atomes d'eau, donnait une amide neutre, tandis que le carbonate se transformait en un alcali. Ce même oxalate, en perdant 4 atomes d'eau, donnait naissance à du cyanogène, tandis que le formiate se métamorphosait en acide cyanhydrique; et, de plus, l'emploi des formules dualistiques les empêchait souvent d'apercevoir la similitude des réactions lorsqu'elle existait, et leur donnait des équations différentes là où elles étaient

semblables. Ainsi, lorsqu'ils voulaient se rendre compte de l'action que les acides chlorhydrique et nitrique exercent sur l'alcool, ils écrivaient les équations de la manière suivante :

$$N^2O^4 + (C^4H^{10}O + H^2O) = (N^2O^4 + C^4H^{10}O) + H^2O,$$
$$H^2Cl^2 + (C^4H^{10}O + H^2O) = (Cl^2 + C^4H^{10}) + 2H^2O,$$

comme si 1 équivalent d'eau était mis en liberté dans le premier cas et 2 dans le second; tandis que, en réalité, dans les deux cas la quantité d'eau éliminée est la même.

En étudiant l'action que le chlore et l'acide nitrique exercent sur les substances organiques, je ne tardai pas à voir que, avec des corps analogues, les équations semblables donnaient toujours naissance à des corps analogues. On verra plus loin que les réactions des acides sur les substances organiques donnent lieu à une observation semblable.

On entrevoit encore d'autres généralités non moins importantes, mais qu'il serait prématuré de formuler maintenant.

Mon but n'étant pas de faire un Traité sur les métamorphoses, mais seulement d'examiner celles qui offrent quelques généralités et qui peuvent me servir dans ma classification, je vais indiquer brièvement comment je conçois qu'on pourrait les classer elles-mêmes, et je n'entrerai dans quelques détails que sur les plus importantes.

Je suppose qu'il s'agisse de classer les réactions du chlore sur les substances organiques. Il faudrait d'abord diviser celles-ci en plusieurs groupes, comme les carbures d'hydrogène, les acides simples, les acides complexes, les aldéhydes, les alcools, les alcaloïdes, etc. Il faudrait même établir des sous-divisions, comme les carbures d'hydrogène et les carbures surhydrogénés, etc.

On mettrait ensemble les équations qui offriraient le même nombre de termes, puis on les classerait de la manière suivante (je n'examine que les équations à trois ou quatre

termes; je représente par A la substance employée, par $C = Cl^2$ le chlore, par B la nouvelle substance produite, et par Y l'acide chlorhydrique):

I. — Action du chlore sur les substances organiques.

A. *Action du chlore sur les carbures d'hydrogène.*

a.
1°..... $B = A + C$,
2°..... $B = A + C^2$,
3°..... $B = A + C^3$;

b.
4°..... $B = A + C - y$;

c.
5°..... $B = A + C^2 - y$,
6°..... $B = A + C^2 - y^2$;

d.
7°..... $B = A + C^3 - y$,
8°..... $B = A + C^3 - y^2$,
9°..... $B = A + C^3 - y^3$;

e.
10°..... $B = A + C^4 - y$,
11°..... $B = A + C^4 - y^2$,
12°..... $B = A + C^4 - y^3$,
13°..... $B = A + C^4 - y^4$;

et ainsi de suite.

B. *Action du chlore sur les carbures surhydrogénés.*

1°..... $B = A + C - y$,
2°..... $B = A + C^2 - y^2$,
3°..... $B = A + C^3 - y^3$;

et ainsi de suite.

C. *Action du chlore sur les aldéhydes.*

1°..... $B = A + C - y$,
2°..... $B = A + C^2 - y^2$.
3°..... $B = A + C^3 - y^3$,

et ainsi de suite.

D. *Action du chlore sur les alcools.*

$$\begin{aligned} &1^{\circ}\ldots\ldots\ldots\ldots\ B = A + C - y^{2}\,?\,,\\ &2^{\circ}\ldots\ldots\ldots\ldots\ B = A + C^{2} - y^{3}\,?\\ &3^{\circ}\ldots\ldots\ldots\ldots\ B = A + C^{3} - y^{4}\,? \end{aligned}$$

et ainsi de suite.

E. *Action du chlore sur les alcaloïdes.*

$$a.\ \begin{cases} 1^{\circ}\ldots\ldots\ldots\ B = A + C, \\ 2^{\circ}\ldots\ldots\ldots\ B = A + C^{2}; \end{cases}$$

$$b.\ \begin{cases} 3^{\circ}\ldots\ldots\ldots\ B = A + C - y, \\ 4^{\circ}\ldots\ldots\ldots\ B = A + C^{2} - y, \\ 5^{\circ}\ldots\ldots\ldots\ B = A + C^{3} - y^{2}; \end{cases}$$

et ainsi de suite.

F. *Action du chlore sur les acides homologues de l'acide formique et les analogues du benzoïque.*

$$\begin{aligned} &1^{\circ}\ldots\ldots\ldots\ldots\ B = A + C - y,\\ &2^{\circ}\ldots\ldots\ldots\ldots\ B = A + C^{2} - y^{2},\\ &3^{\circ}\ldots\ldots\ldots\ldots\ B = A + C^{3} - y^{3},\\ &4^{\circ}\ldots\ldots\ldots\ldots\ B = A + C^{4} - y^{4}. \end{aligned}$$

J'ai mis dans ce tableau quelques-unes des principales réactions; on pourrait dresser à priori un tableau beaucoup plus complet, sauf à attendre que l'expérience apprît si telle ou telle réaction est possible ou non. On comparera ensuite les propriétés de tous les corps produits, afin de voir quelles sont les équations qui donnent des corps analogues. Aujourd'hui on peut reconnaître que, avec un même carbure d'hydrogène, les équations

$$\begin{aligned} B &= A + C,\\ B' &= A + C^{2} - y,\\ B'' &= A + C^{3} - y^{2},\\ B''' &= A + C^{4} - y^{3}, \end{aligned}$$

donnent, pour B, B′, B″ et B‴, des corps analogues.

On verrait également que, avec un même carbure, les équations

$$\begin{aligned} B &= A + C - y, \\ B' &= A + C' - y', \\ B'' &= A + C'' - y'', \\ B''' &= A + C''' - y''', \\ &\text{etc.,} \end{aligned}$$

donnent encore, pour B, B′, B″, B‴, des composés qui ont de l'analogie entre eux, mais tout à fait différents de ceux qui résultent des équations précédentes.

On pourrait encore remarquer que, dans les substitutions chlorées, la capacité de saturation des acides ne change pas, etc.

II. — Action de l'acide nitrique.

Avec l'acide nitrique, il ne paraît y avoir que deux genres principaux de réactions.

A. *Action de l'acide nitrique sur les alcaloïdes et quelques corps neutres.*

(A = l'acide, B = le corps soumis à son action, C = le nouveau produit et Aq = l'eau.)

$$\begin{aligned} 1^{o}\ldots\ldots\ldots\ldots &\quad C = B + A, \\ 2^{o}\ldots\ldots\ldots\ldots &\quad C = B + A^{2} - Aq, \\ 3^{o}\ldots\ldots\ldots\ldots &\quad C = B + A^{3} - Aq^{2}. \end{aligned}$$

B. *Action de l'acide nitrique sur les autres corps.*

$$\begin{aligned} 4^{o}\ldots\ldots\ldots\ldots &\quad C = B + A - Aq, \\ 5^{o}\ldots\ldots\ldots\ldots &\quad C = B + A^{2} - Aq^{2}, \\ 6^{o}\ldots\ldots\ldots\ldots &\quad C = B + A^{3} - Aq^{3}, \\ \text{etc.}\ldots\ldots\ldots\ldots & \end{aligned}$$

Dans toutes ces réactions, la capacité de saturation de C, C′, C″,..., reste invariable.

III. — Action des acides.

Je me borne à jeter un coup d'œil sur les réactions dans lesquelles il ne se forme qu'un seul produit avec ou sans élimination d'eau.

Je divise les acides en quatre classes : les acides mono, bi, tri et quadribasiques = A′, A″, A‴ et A⁗. Les corps sur lesquels ils réagissent doivent aussi être distribués dans plusieurs divisions, comme : acides mono, bi, tri et quadribasiques, alcaloïdes, alcools, carbures d'hydrogène, etc. Alors on peut dresser le tableau suivant :

A. *Action des acides monobasiques sur les alcaloïdes.*

1°..... $C = A' + B$,
2°..... ..... $C = A' + B - Aq$,
3°..... $C = A' + B - Aq^2$.

B. *Action des acides monobasiques sur les corps neutres.*

4°..... $C = A' + B - Aq$,
5°..... $C = A' + B - Aq^2$.

C. *Action des acides bibasiques sur les alcaloïdes.*

a. { 1°..... $C = A'' + B$,
2°..... $C = A'' + B^2$;

b. { 3°..... $C = A'' + B - Aq$,
4°..... $C = A'' + B - Aq^2$;

c. { 5°.. ..... $C = A'' + B^2 - Aq$,
6°..... $C = A'' + B^2 - Aq^2$,
7°..... $C = A'' + B^2 - Aq^3$,
8°..... $C = A'' + B^2 - Aq^4$.

D. *Action des acides bibasiques sur les acides.*

1°..... $C = A'' + A' - Aq$,
2°..... $C = A'' + A'' - Aq$,
3°..... ... $C = A'' + A'' - Aq^2$,
4°..... $C = A'' + A''' - Aq$,
etc.....

Je ne pousserai pas plus loin cette classification ; l'expérience prouve qu'à chacune de ces équations correspondent des corps tout à fait analogues. Ainsi, l'équation A, 1° donne des sels neutres ; A, 2° des amides ; A, 3° des imides ou nitryles ; C, 3° des acides amidés ; C, 6° des di-amides ; D, 1° des acides bibasiques ; D, 2° des acides tribasiques, etc.

IV. — Action des chlorides, bromides, etc.

A. *Sur les alcaloïdes.*

(M représente le chlorhydrate alcaloïdique produit.)

a. $\left\{\begin{array}{ll} 1°..... & C = A + B \\ 2°..... & C = A + B^2 \\ 3°..... & C = A^2 + B \end{array}\right\}$?

Il n'est pas certain que les chlorides puissent ainsi se combiner avec les alcaloïdes.

b. $\left\{\begin{array}{ll} 4°..... & C = A + B^2 - M, \\ 5°..... & C = A + B^3 - M^2, \\ 6°..... & C = A + B^4 - M^3, \\ 7°..... & C = A + B^5 - M^4; \end{array}\right.$

c. $\left\{\begin{array}{ll} 8°..... & C = A^2 + B^2 - M, \\ 9°..... & C = A^2 + B^3 - M^2, \\ 10°..... & C = A^2 + B^4 - M^3, \\ 11°..... & C = A^2 + B^5 - M^4; \end{array}\right.$

etc.

Ce tableau ne pourrait conduire à des résultats importants que si l'on établissait d'abord des divisions parmi les chlorides, comme : chlorides mono, bi ou tribasiques, ou du moins correspondant à des acides mono, bi et tribasiques, etc.

Je vais maintenant examiner quelques-unes des réactions les plus importantes, et surtout celles qui, comme les substitutions, doivent me servir dans ma classification des substances organiques.

Du rôle des corps simples dans les substances organiques.

Disons de suite que, pour nous, une substance organique est simplement une substance qui renferme du carbone : ainsi, le marbre, le cyanogène, l'oxyde de carbone, le sulfure de carbone, l'acide chloroxicarbonique, etc., sont des substances organiques (1).

Comme le cyanogène, l'acide carbonique, l'acide acétique, etc., peuvent se combiner avec tous les métaux; et, comme, d'autre part, il existe des substances carbonées qui renferment du soufre, du sélénium, du chlore, de l'azote, etc., il en résulte que l'étude de la chimie organique comprend, non-seulement les combinaisons du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote, comme on le dit ordinairement, mais encore les combinaisons du carbone avec tous les corps simples.

La chimie organique ainsi définie, ou bien la chimie du carbone diffère de la chimie minérale par le nombre illimité de combinaisons qui peuvent se produire lorsque deux ou trois corps simples seulement sont associés au carbone.

---

(1) Lorsque j'ai donné ma première classification, j'ai hésité avant de mettre l'oxyde de carbone, l'acide carbonique et le marbre parmi les composés de la chimie organique. J'avais voulu d'abord en ôter les produits que l'on obtient par la réaction des éléments simples les uns sur les autres, comme l'acide carbonique, le sulfure de carbone, etc.; mais alors il fallait en ôter l'acide cyanhydrique, par conséquent l'acide cyanurique, la mélamine; et il fallait en ôter les produits de l'action du chlore sur le sulfure de carbone, par conséquent l'acide hyposulfométhylique, le perchlorure de carbone, l'acide chloracétique et l'acide acétique. Or, avec ce dernier, on fait l'acétène, puis le mésitylène, et nous voilà au milieu de la chimie organique, à côté du cumène et de l'acide cinnamique. J'ai donc été forcé de remettre le sulfure de carbone dans la chimie organique, ou, ce qui revient au même, dans les combinaisons du carbone.

De l'oxygène, du soufre et un métal peuvent donner une douzaine de combinaisons; de l'oxygène, du phosphore et de l'hydrogène en donnent peut-être autant; tandis qu'aujourd'hui nous entrevoyons déjà plus de deux à trois cents combinaisons de carbone et d'hydrogène, des milliers qui renferment du carbone, de l'hydrogène et du chlore, et des centaines de mille qui ne renferment que du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène. Si à cela nous ajoutons les combinaisons azotées, phosphorées, métalliques, etc., la chimie organique nous paraîtra inabordable, à cause du nombre infini de corps qu'elle embrasse, et dont le catalogue ne tardera pas à dépasser celui que les astronomes ont dressé pour les étoiles.

Mais, heureusement, la plupart des corps simples jouent le rôle les uns des autres; de sorte qu'il suffit, par exemple, de connaître la préparation, les propriétés et la composition du benzoate d'hydrogène pour connaître la préparation, les propriétés et la composition des autres benzoates. Par ce seul fait, l'étude de la chimie se trouve déjà singulièrement simplifiée. Voyons donc quels sont les corps simples qui se substituent les uns aux autres dans les combinaisons, sans que les principales propriétés de celles-ci soient altérées; nous examinerons ensuite s'il y a des corps composés qui se substituent aux corps simples, et si, par conséquent, la chimie organique est encore susceptible d'une nouvelle simplification.

Substitutions carbonées.

Le carbone est peut-être le seul corps simple qui soit sans analogue. Pour le prouver, nous ne rappellerons pas l'importance du rôle que lui et ses combinaisons jouent dans la constitution de la terre, sa présence indispensable dans toutes les matières organisées, végétales et animales, les fonctions qu'il remplit, à l'état d'acide carbonique, dans l'air et dans l'eau; nous voulons seulement dire que, au

point de vue purement chimique, aucun corps ne lui ressemble.

Dans tous les Traités de chimie, on le compare tantôt à l'hydrogène, tantôt au bore et au silicium ; mais ces rapprochements sont forcés, et, pour les faire, on n'a égard qu'à une seule chose : à l'affinité de ces corps pour l'oxygène ; quant au reste, il n'y a pas la plus légère analogie.

Qu'on prenne les combinaisons les plus simples du carbone, son oxyde, son azoture, ses hydrures, ses chlorures ; on ne trouvera rien qui en approche parmi tous les autres corps composés.

Enfin, nous ne connaissons aucune substance de laquelle on puisse enlever du carbone, en le remplaçant par un autre corps simple, et qui, malgré cette permutation, conserve encore ses propriétés principales. On pourrait bien comparer les sulfites aux carbonates, ou plutôt les considérer comme des carbonates dont le carbone serait remplacé par du soufre ; mais, d'une part, ce serait le seul cas où cette hypothèse serait admissible, et, de l'autre, les sulfites ne ressemblent pas plus aux carbonates qu'aux chlorites, aux sulfates ou à la plupart des autres sels.

Il n'y a donc pas de substitutions carbonées.

Substitutions métalliques et hydrogénées.

Je n'ai pas à examiner si quelques métaux, comme le zinc et le potassium, en agissant sur certains acides, peuvent en déplacer de l'hydrogène, ou en agissant sur certaines combinaisons chlorées et iodées, peuvent se substituer au chlore et à l'iode, ou bien mettre en liberté des corps que l'on désigne sous le nom de radicaux ; je me borne à rappeler que la plupart des métaux jouent le rôle les uns des autres, à un degré plus ou moins marqué, et que nous avons placé l'hydrogène parmi eux : celui-ci sera pour nous le représentant de tous les autres métaux ; il sera en quelque sorte le métal de la chimie organique, et il nous permettra

de n'accorder qu'une attention très-secondaire aux nombreuses combinaisons métalliques.

Des substitutions oxygénées.

Rappelons d'abord un fait principal admis depuis longtemps dans la science, c'est que l'oxygène, le sélénium, le soufre et le tellure forment un groupe de corps *équivalents* de corps qui peuvent se remplacer mutuellement dans leurs combinaisons, sans en altérer les propriétés principales.

Mais ces corps peuvent-ils en remplacer d'autres, sont-ils les *équivalents* du chlore, du brome, de l'hydrogène, etc.?

Tous les chimistes admettent cette équivalence, au moins pour le chlore et ses analogues. Voyons si cette opinion est conforme à l'expérience.

En comparant les chlorides phosphoreux, phosphorique, silicique, benzoïque, etc., aux anhydrides phosphoreux, phosphorique, silicique, benzoïque, on a simplement comparé des nombres à des nombres. En effet, on a vu (je me sers de la notation par équivalents) que les chlorides renferment autant d'équivalents de chlore que les anhydrides renferment d'équivalents d'oxygène :

Chlorides....	PCl^3,	PCl^5,	$SiCl$,	$C^{14}H^5O^2Cl$;
Anhydrides..	PO^3,	PO^5,	SiO,	$C^{14}H^5O^3$.

On a vu également que les chlorides se transforment en anhydrides sous l'influence de l'eau, en échangeant équivalent contre équivalent; et c'est de ce rapprochement entre les nombres, et de cette métamorphose, que l'on a conclu l'analogie des chlorides avec les anhydrides.

Remarquons d'abord qu'il y a une erreur dans les nombres que l'on compare, et que, si l'on veut être conséquent, il faut écrire les formules des chlorides et des anhydrides de la manière suivante :

Chlorides....	PCl^3,	PCl^5,	$SiCl^3$,	C^7H^5OCl;
Anhydrides..	P^2O^3,	P^2O^5,	SiO,	$C^{14}H^{10}O^3$.

On voit déjà que l'égalité des nombres n'y est plus; et puis la transformation des chlorides en anhydrides n'est qu'une hypothèse, suite naturelle de la manière dont les chimistes ont l'habitude de considérer les combinaisons. Et d'ailleurs, quand même cette transformation aurait lieu, ce ne serait nullement une raison pour en conclure que les chlorides et les anhydrides se ressemblent. Voici, en réalité, les produits de la transformation des chlorides par l'eau :

Chlorides.....	PCl^3,	PCl^5,	$SiCl^2$,	C^7H^5OCl;
Produits formés.	PH^3O^3,	PHO^4,	$(SiO + xH^2O)$,	$C^7H^6O^2$;

ce qui est bien différent de l'hypothèse.

Mais je le veux bien, comparons les chlorides aux anhydrides; voyons en quoi ils se ressemblent.

Si nous essayons de mettre un même réactif en présence des uns ou des autres, je ne connais aucun cas où ceux-ci se comportent de la même manière. Qu'on les mette en contact avec les oxydes ou les sels, ils agiront sur eux d'une manière tout à fait différente. Si l'on fait agir l'ammoniaque sur eux, les chlorides la décomposeront, tandis que les anhydrides donneront des corps analogues au sulfammon.

La liqueur des Hollandais ne ressemble pas à l'aldéhyde; le chlorure de carbone CCl^2 ne se transforme même pas en oxyde de carbone en présence de l'eau; en un mot, l'eau bibasique ne ressemble pas à l'acide chlorhydrique monobasique.

Voyons maintenant si, quelquefois, l'oxygène peut se substituer à l'hydrogène, c'est-à-dire jouer son rôle.

Nous avons peu de corps pour lesquels cette supposition, même au point de vue des nombres proportionnels, soit possible; cependant on peut citer la transformation des alcools en acides qui leur correspondent :

Esprit-de-bois..... CH^4O;
Acide formique..... CH^2O^2;
Alcool..... C^2H^6O;
Acide acétique..... $C^2H^4O^2$;
etc.....

mais comme il n'y a aucune analogie entre ces acides et leurs alcools, on ne peut pas en conclure que l'oxygène est l'*équivalent* de l'hydrogène.

L'oxygène étant pour nous le représentant du soufre, du sélénium et du tellure, nous n'avons donc jusqu'à présent, pour constituer les substances organiques, que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène.

Disons quelques mots de l'action que l'oxygène exerce sur les substances organiques.

Dans une loi connue sous le nom de *théorie des substitutions*, M. Dumas a cherché, il y a une quinzaine d'années, à préciser l'action que l'oxygène et le chlore exercent sur ces substances.

Divisant toutes celles-ci en deux classes seulement, les alcools et les hydrates d'un côté, et le reste des composés de l'autre, il crut remarquer que ces derniers, soumis à l'action du chlore et de l'oxygène, gagnaient toujours autant d'équivalents de chlore et d'oxygène qu'ils perdaient d'équivalents d'hydrogène.

Cette loi, écrite sous l'influence des idées dualistiques et à une époque où l'on n'établissait que des divisions très-grossières entre tous les corps, ne pourrait plus se soutenir aujourd'hui; les exemples mêmes cités alors par M. Dumas à l'appui de sa loi déposent contre elle. Ainsi la transformation des hydrures de benzoïle et de cinnamyle en acides benzoïque et cinnamique, qu'il considérait comme une substitution en l'écrivant ainsi :

$$C^{14}H^{12}O^2 + O^2 = C^{14}H^{10}O^3 + H^2O,$$
$$C^{18}H^{16}O^2 + O^2 = C^{18}H^{14}O^3 + H^2O,$$

n'est, en réalité, qu'un cas d'addition, car on a

$$C^7 H^6 O + O = C^7 H^6 O^2,$$
$$C^9 H^8 O + O = C^9 H^8 O^2;$$

tandis que les alcools qu'il considérait comme des hydrates peuvent, suivant les circonstances, soit échanger 1 équivalent d'hydrogène contre 1 équivalent d'oxygène, soit perdre 1 équivalent d'hydrogène sans substitution. Toutefois on verra, dans les substitutions chlorées, qu'il arrive assez souvent, et cela est très-remarquable, que chaque atome d'hydrogène enlevé est exactement remplacé par le même nombre d'atomes de chlore : tel est par exemple l'éther qui, en perdant 10 atomes d'hydrogène, en gagne juste 10 de chlore.

Aujourd'hui même il serait impossible de formuler l'action de l'oxygène sur les substances organiques. Voici néanmoins quelques remarques qu'on peut faire sur ce sujet :

L'oxygène paraît susceptible de se combiner directement ou indirectement avec certains carbures d'hydrogène qu'il transforme en aldéhydes, et avec certaines aldéhydes qu'il transforme en acides. Ce que l'on peut dire de plus général, c'est que l'oxygène, en oxydant les corps, tend à les acidifier, et en les suroxydant, à les faire passer à l'état d'acides polybasiques.

Ainsi les alcools et les aldéhydes se changent en acides, les premiers en perdant de l'hydrogène avec substitution, les seconds en absorbant simplement de l'oxygène.

Le camphre, en prenant 3 équivalents d'oxygène, donne de l'acide camphorique bibasique; l'acide butyrique, en échangeant 1 équivalent d'hydrogène contre 2 équivalents d'oxygène, devient bibasique; l'acide dialurique, en absorbant 1 équivalent d'oxygène, devient aussi bibasique; il en est encore de même de l'acide opianique qui, en prenant 1 équivalent d'oxygène, se change en acide hémipinique bibasique. Enfin il y a des substances qui perdent de l'hydrogène sans

substitution: tels sont l'indigo blanc, l'hydroquinone, la quinhydrone, le camphre de Bornéo, etc.

Des substitutions chlorées.

Rappelons d'abord que le fluor, le chlore, le brome et l'iode sont équivalents, et que nous n'avons pas admis d'équivalence entre ces corps et l'oxygène. Nous allons voir si parmi les autres corps simples il en est quelques-uns desquels on puisse les rapprocher.

Lorsqu'on jette un coup d'œil général sur les métamorphoses que produit le chlore, en agissant sur les substances organiques, on en aperçoit de toutes espèces.

Ici, sont des corps qui absorbent 2, 4 ou 6 atomes de chlore sans rien perdre; là, sont d'autres corps qui perdent de l'hydrogène sans absorber le chlore. On voit des substances perdre successivement 1, 2, 3, 4,..., atomes d'hydrogène et gagner le même nombre d'atomes de chlore; enfin il y en a qui, après avoir perdu de l'hydrogène, gagnent des quantités non équivalentes de chlore, tantôt moins, tantôt plus.

Mais si, au lieu d'examiner en bloc les substances organiques, on les partage en plusieurs classes, d'après les fonctions qu'elles remplissent, alors on aperçoit, pour quelques-unes de ces substances, une régularité remarquable dans la manière dont le chlore se comporte avec elles.

Examinons d'abord l'action du chlore sur les carbures d'hydrogène, que je diviserai en carbures d'hydrogène proprement dits, et en hyperhydrures.

Action du chlore sur les carbures d'hydrogène.

Voici le résumé des expériences que j'ai faites sur ce sujet:

Premier cas. — *Il y a des carbures qui peuvent absorber* 2, 4 *ou* 6 *atomes de chlore sans perdre de l'hydrogène.*

Deuxième cas. — *L'hydrogène enlevé est toujours remplacé au moins par son équivalent de chlore, quelquefois par plus.*

D'après cela, divisons les produits de l'action du chlore en deux classes : la première renfermant les corps dans lesquels l'hydrogène perdu a été exactement remplacé par son équivalent de chlore ; la deuxième renfermant les corps qui ont simplement absorbé du chlore ou qui en ont absorbé plus qu'ils n'ont perdu d'hydrogène. Donnons aux premiers le nom d'*halydes*, et aux seconds celui d'*hyperhalydes*. Si nous prenons la naphtaline comme exemple, voici la composition des corps qu'on obtiendra :

Première classe.

Naphtaline.....	$C^{10}H^{8}$;
Halydes.....	$C^{10}H^{7}Cl$,
	$C^{10}H^{6}Cl^{2}$,
	$C^{10}H^{5}Cl^{3}$,
	$C^{10}H^{4}Cl^{4}$,
	$C^{10}H^{3}Cl^{5}$,
	$C^{10}H^{2}Cl^{6}$,
	$C^{10}H\ Cl^{7}$,
	$C^{10}\ \ Cl^{8}$.

Deuxième classe.

Hyperhalydes.....	$C^{10}H^{8}+Cl^{2}$,
	$C^{10}H^{8}+Cl^{4}$,
	$C^{10}H^{7}+Cl+Cl^{4}$,
	$C^{10}H^{6}+Cl^{2}+Cl^{4}$,
	$C^{10}H^{3}+Cl^{5}+Cl^{4}$.

Comparons maintenant les propriétés des halydes avec celles des hyperhalydes.

1°. Tous les halydes, quelque grande que soit la quantité de chlore qu'ils renferment, distillent sans altération.

2°. Tous les hyperhalydes, quelque petite que soit la

quantité de chlore qu'ils renferment, sont décomposés par la distillation.

3°. Tous les halydes sont indécomposables par la potasse.

4°. Tous les hyperhalydes sont décomposés par la potasse.

5°. Les hyperhalydes, soit par la distillation, soit par la potasse, perdent toujours, à l'état *d'acide chlorhydrique*, la *moitié du chlore* absorbé en sus de la substitution. Il en résulte nécessairement que le nouveau produit est un halyde.

Cependant les hyperhalydes des autres carbures ne sont pas toujours décomposés par la distillation, surtout quand ils sont très-volatils, comme la liqueur des Hollandais ; mais en tous cas ils le sont par la potasse.

Il est évident que les hyperhalydes qui ne renferment plus d'hydrogène ne peuvent pas perdre la moitié de leur excès de chlorure à l'état d'acide chlorhydrique: tel est, par exemple, le perchlorure de carbone $C^2 Cl^4 + Cl^2$. Mais alors, traité par le sulfure de potassium, il perd tout son excès de chlore, et donne par conséquent naissance à un halyde $C^2 Cl^4$.

Enfin, il faut encore remarquer que les composés bromés ne se comportent pas toujours exactement comme les composés chlorés.

Ainsi il y a des hyperhalydes bromés qui, par la distillation, perdent du brome au lieu d'acide bromhydrique; mais, chose remarquable, c'est encore un halyde qui prend naissance dans cette circonstance.

Citons quelques exemples de ces diverses réactions :

	Hyperhalydes.				Halydes.
Naphtaline....	$C^{10}H^6 + Cl^2$	perd	H Cl	et donne	$C^{10}H^7Cl$;
	$C^{10}H^6 + Cl^4$	»	H^2Cl^2	»	$C^{10}H^6Cl^2$;
	$C^{10}H^6Cl^2 + Br^4$	»	H^2B^2	»	$C^{10}H^4Cl^2Br^2$;
	$C^{10}H^6Cl^2 + Br^4$	»	Br^4	»	$C^{10}H^6Cl^2$.
Benzine.....	$C^6H^6 + Cl^6$	»	H^3Cl^3	»	$C^6H^3Cl^3$.
Éthérène.....	$C^2H^4 + Cl^2$	»	H Cl	»	C^2H^3Cl;
	$C^2H^3Cl + Cl^2$	»	H Cl	»	$C^2H^2Cl^2$;
	$C^2H^2Cl^2 + Cl^2$	»	H Cl	»	C^2HCl^3;
	$C^2HCl^3 + Cl^2$	»	H Cl	»	C^2Cl^4;
	$C^2Cl^4 + Cl^2$	»	Cl^2	»	C^2Cl^4.

Remarquons encore qu'en traitant la plupart des halydes par le chlore, ils se transforment en hyperhalydes. Or, comme ceux-ci se changent de nouveau en halydes sous l'influence de la potasse, il en résulte qu'on peut obtenir les deux séries halydies et hyperhalydies d'un carbure d'hydrogène en traitant alternativement ce carbure par le chlore et par la potasse.

Je prends comme exemple l'éthérène ou l'hydrogène carboné, pour lequel j'avais indiqué d'avance la plupart des réactions qu'il devait subir par ce traitement alternatif. C'est à M. Regnault que l'on doit les expériences qui sont venues confirmer ce que j'avais avancé (1) :

C^2H^4	traité par Cl	donne	$C^2H^4 + Cl^2$,	qui, traité par KHO,	donne:
C^2H^3Cl	»	»	$C^2H^3Cl + Cl^2$,	»	»	»
$C^2H^2Cl^2$	»	»	$C^2H^2Cl^2 + Cl^2$,	»	»	»
C^2HCl^3	»	»	$C^2HCl^3 + Cl^2$,	»	»	»
C^2Cl^4	»	»	$C^2Cl^4 + Cl^2$,			

(1) Immédiatement après mon travail sur la naphtaline, parut un Mémoire de M. Regnault sur la liqueur des Hollandais. Il fit voir que ce composé perd, sous l'influence des alcalis, la moitié de son chlore, et il en conclut, ainsi que je l'avais fait pour les chlorures de la naphtaline, que la formule de la liqueur des Hollandais devait se représenter ainsi : $C^4H^8Cl^8 + H^2Cl^2$. Néanmoins une différence essentielle sépare la manière de voir de M. Regnault de la mienne. Pour lui, le premier terme n'est point (ou n'était

Tous les carbures d'hydrogène ne donnent pas des hyperhalydes. L'essence de térébenthine et quelques autres ne perdent de l'hydrogène qu'avec une substitution équivalente. Les halydes qui se forment dans cette circonstance sont également inattaquables par la potasse.

Action du chlore sur les hyperhydrides.

Les hyperhydrides sont aux carbures d'hydrogène ce que les hyperhalydes sont aux halydes.

Ainsi il existe un hydrogène carboné qui peut se représenter par l'éthérène plus de l'hydrogène ou $C^2H^4 + H^2$, tout

---

point) un représentant, un dérivé de l'hydrogène carboné C^4H^2, mais bien un chlorure d'aldéhydène $Cl^2 + C^4H^6$.

M. Liebig ayant avancé que j'avais puisé mes idées sur les chlorures naphtaliques dans ce premier Mémoire de M. Regnault, quoique mon travail eût été publié avant celui de ce chimiste distingué, et la plupart des chimistes copiant tour à tour l'assertion de M. Liebig, sans s'inquiéter si elle est vraie ou non, je crois devoir transcrire ici la Note que j'ai publiée dans les *Annales de Chimie et de Physique* immédiatement après l'apparition du Mémoire sur le chlorure d'aldéhydène :

« Dans un Mémoire sur les combinaisons de l'hydrogène bicarboné avec » le chlore et le brome, M. Regnault cite l'expérience suivante :

» *Du bromure d'aldéhydène condensé* ($C^4H^6 + B^2$) *a été mêlé avec du brome* » *dans une ampoule....; après avoir été exposée au soleil, elle renfermait une* » *liqueur qui présentait une ressemblance parfaite avec l'hydrocarbure de* » *brome* ($C^4H^2 + Br^4$); *soumise à l'analyse, elle a donné :*

Carbone.....	9,38
Hydrogène....	1,3
Brome.....	89,32.

» *On peut donc admettre que le brome, en agissant sur le bromure d'aldé-* » *hydène, produit de l'hydrocarbure de brome* ($C^4H^2 + Br^4$) *et de l'acide hy-* » *drobromique.* »

» Il m'est impossible de concevoir comment le brome, en enlevant de » l'hydrogène au bromure d'aldéhydène, pourrait donner de l'hydrocarbure » de brome qui renferme plus d'hydrogène que lui. (Je rappelle ici mes » idées sur les hydrogènes carbonés chlorés, et j'ajoute :) .... On a donc » quatre combinaisons possibles, en traitant le bromure d'aldéhydène » par le brome : $C^4H^4Br^4$, ou $C^4H^4Br^4 + H^2Br^2$, ou $C^4H^2Br^6$, ou

comme la liqueur des Hollandais se représente par ce même éthérène plus du chlore $C^2H^4 + Cl^2$.

Voici de quelle manière le chlore se comporte avec les hyperhydrides; je prends pour exemple l'hydrure d'éthérène :

$C^2H^4 + Cl^2$	donne	$C^2H^3Cl + HCl$,	qui se dégage.
$C^2H^3Cl + Cl^2$	»	$C^2H^2Cl^2 + HCl$,	»
$C^2H^2Cl^2 + Cl^2$	»	$C^2H Cl^3 + HCl$,	»
$C^2H Cl^3 + Cl^2$	»	$C^2Cl^4 + HCl$,	»

» $C^4H^2Br^6 + H^4Br^4$. En traduisant l'analyse de M. Regnault en formule, » on a :

$$C^4H^4Br^4 + H^4Br^8.$$

	Calculé.	Trouvé.
C^4.....	9,28	9,38
H^4.....	1,13	1,30
Br^4.....	89,59	89,32

» Un jour, on réalisera le tableau suivant :

N°s 1.....	C^4H^4,
2.....	$C^4H^4Cl^2 + H^4Cl^2$,
3.....	$C^4H^4Cl^2$,
4.....	$C^4H^4Cl^4 + H^4Cl^4$,
5.....	$C^4H^4Cl^4$,
6.....	$C^4H^2Cl^6 + H^2Cl^2$,
7.....	$C^4H^2Cl^6$,
8.....	$C^4Cl^6 + H^2Cl^2$,
9.....	C^4Cl^6.

» Le n° 4 s'obtiendra en traitant le n° 3 par le chlore; le n° 5, en trai- » tant le n° 4 par la potasse; le n° 6, avec le n° 5 et le chlore; le n° 7, avec » le n° 6 et la potasse; le n° 8, avec le n° 7 et le chlore. »

Plus tard, je découvre moi-même les n°s 6 et 7, et, trois ou quatre années après, M. Regnault achève la série.

C'est en présence de faits aussi clairs que M. Liebig et ses copistes m'ont dénié tous mes droits et ont passé sous silence tout ce que j'avais fait sur ce sujet. Quelques personnes ont dit que le mérite, ici, ne consistait pas dans la prévision des faits, mais dans leur réalisation par l'expérience. Soit, je ne discute pas sur un tel sujet. Mais, messieurs, avant de distribuer des récompenses, il faudrait d'abord rendre justice; je ne vous demande pas autre chose.

c'est-à-dire que du premier terme au dernier la substitution est équivalente. Nous avons comparé les hyperhydrides aux hyperhalydes; cette comparaison est juste, car si l'on traite leurs *dérivés* par la potasse, ils se transforment toujours en halydes.

Je dis qu'un corps chloré *dérive* de tel autre, lorsque la composition peut se représenter par celui-ci, moins de l'hydrogène, plus une quantité *équivalente* de chlore ou de brome. Ainsi, C^2H^5Cl est un dérivé de C^2H^6, C^2Cl^4 est un dérivé de C^2H^4; le chlorure de benzoïle C^7H^5ClO dérive de l'essence d'amandes amères C^7H^6O. Depuis que je me suis servi de ce terme, d'autres chimistes l'ont également employé, mais en lui donnant une signification qui n'a plus rien de précis : ainsi, pour eux, la liqueur des Hollandais dérive de l'éthérène, l'acide picrique dérive de l'indigo. Je maintiens la première signification que j'ai donnée à ce terme; ainsi, lorsque je dirai que l'acide acétique trichloré dérive de l'acide acétique, il faudra entendre que celui-ci a perdu 3 atomes d'hydrogène et gagné 3 atomes de chlore.

Je ne dois pas terminer ce sujet sans faire remarquer que le plus simple de tous les hyperhydrides, le gaz des marais $CH^2 + H^2$, paraît se comporter différemment. Il donne bien par le chlore les dérivés suivants : CH^3Cl, CH^2Cl^2, $CHCl^3$ et CCl^4; ils sont bien décomposés par la potasse, comme tous les hyperhalydes, mais ils le sont d'une autre manière. Ainsi le composé $CHCl^3$ serait du chloroforme et donnerait par conséquent, avec la potasse, de l'acide formique CH^2O^2 au lieu d'un chlorure de carbone CCl^2; le composé CH^3Cl serait du chlorure de méthyle et donnerait, par conséquent, de l'esprit-de-bois avec la potasse. Cependant, je dois faire remarquer que les expériences qui ont été faites sur ce sujet auraient peut-être besoin d'être répétées.

En tous cas, je ferai observer que les corps de la sé-

rie la plus simple, celle qui ne renferme qu'un seul équivalent de carbone, se comportent, assez souvent, autrement que les termes correspondants des séries supérieures; c'est ce que l'on verra dans un instant à propos de l'acide formique.

Action du chlore sur les aldéhydes.

Les aldéhydes homologues de l'aldéhyde ordinaire, ainsi que celles qui sont analogues à l'hydrure de benzoïle, soumises à l'action du chlore, ne perdent de l'hydrogène qu'avec une substitution équivalente. Ainsi l'aldéhyde ordinaire donne successivement :

$$C^2H^4O + Cl^2 = C^2H^3ClO + HCl, \text{ qui se dégage.}$$
$$C^2H^3ClO + Cl^2 = C^2H^2Cl^2O + HCl, \quad »$$
$$C^2H^3Cl^2O + Cl^2 = C^2HCl^3O + HCl, \quad »$$
$$C^2HCl^3O + Cl^2 = C^2Cl^4O + HCl, \quad »$$

Les aldéhydes chlorées paraissent être attaquables par la potasse; mais celle-ci ne leur enlève pas, comme aux hyperhalydes, de l'acide chlorhydrique. Il se forme, en général, un acide en vertu d'une réaction semblable à la suivante :

$$\underset{\text{Chlor. de benz.}}{C^7H^5ClO} + H^2O = \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^7H^6O^2} + HCl \text{ (1)}.$$

Action du chlore sur les acides homologues de l'acide formique et sur les acides analogues à l'acide benzoïque.

Tous ces acides, lorsqu'ils perdent de l'hydrogène, gagnent toujours leur équivalent de chlore. Tel est l'acide acétique, qui donne un acide trichloré:

$$C^2H^4O^2 + 3Cl^2 = C^2Cl^3HO^2 + 3HCl.$$

(1) A l'exemple de M. Gerhardt, je mets presque toujours l'eau, dans l'équation, à la place de la potasse; de cette façon, on paraît obtenir l'acide au lieu du sel de potasse. Mais cela revient au même; il suffit d'être prévenu de la convention pour éviter la confusion.

Il est digne de remarque que, malgré ces substitutions plus ou moins chlorées, la capacité de saturation des acides reste la même.

L'acide formique, le plus simple de tous, se comporte différemment; il se décompose en acides chlorhydrique et carbonique :

$$CH^2O^2 + Cl^2 = CO^2 + 2\,H\,Cl.$$

Jusqu'à présent l'on n'est pas parvenu à déshydrogéner complétement un acide par substitution : ainsi l'acide acétique trichloré retient 1 atome d'hydrogène, l'acide phénique pentachloré en retient également 1. Il semblerait, d'après cela, que ce dernier atome est celui qui s'échange contre des métaux pour former des sels; cependant rien ne nous prouve qu'il soit impossible de l'enlever par une substitution chlorée, et il faut remarquer que plus un corps a perdu d'hydrogène, plus il est difficile de lui enlever le restant. Il serait intéressant d'étudier l'action du chlore sur l'acétate d'argent trichloré pour voir si l'on aurait, comme avec le benzoate d'argent,

$$C^2Cl^3AgO^2 + Cl^2 = C^2Cl^4O^2 + AgCl.$$

Dans ce cas, on pourrait se demander si l'acide acétique quadrichloré serait encore un acide. La réponse dépend de la définition des acides. Si un acide est un composé renfermant de l'hydrogène et susceptible d'échanger, par la double décomposition ordinaire, son hydrogène contre un métal quelconque, il est évident que l'acide acétique quadrichloré ne serait plus un acide. Mais si un acide est un corps qui peut échanger un de ses éléments contre un métal pour former un sel, alors l'acide chloracétique quadrichloré pourrait bien être un acide.

Si, mis en présence de l'hydrate de potasse, il donnait

$$C^2Cl^4\ O^2 + K\,HO =$$
$$C^2Cl^3KO^2 + Cl\,HO$$

de l'acétate de potasse trichloré, la réaction serait semblable à celle que présente l'acide trichloré avec le même alcali,

$$C^2Cl^3HO^2 + KHO =$$
$$C^2Cl^3KO^2 + HHO,$$

et l'on ne pourrait refuser de le considérer comme un acide.

Cependant il faut remarquer que ces deux réactions ne seraient pas aussi semblables que le font supposer les deux équations, parce que, dans le premier cas, l'acide hypochloreux ClHO, ou l'eau monochlorée, donnerait naissance à une réaction secondaire.

Action du chlore sur les autres acides.

On ne sait rien de précis sur ce sujet. Cependant on peut prévoir que les acides complexes comme les acides sulfanilique, sulfonaphtalique, camphovinique, etc., ou éprouveraient une substitution équivalente, ou bien donneraient les produits que l'on obtient en traitant séparément l'acide sulfurique, l'acide camphorique, l'aniline, la naphtaline et l'alcool par le chlore.

Action du chlore sur les alcaloïdes.

Deux cas principaux peuvent se présenter: ou le produit de l'action du chlore sera encore un alcaloïde, ou bien il sera un corps neutre.

Dans le second cas, on aura une simple substitution équivalente, comme avec l'ammoniaque et l'aniline:

$$H^3N + 3Cl^2 = Cl^3N + 3HCl,$$
$$H^3N + 2I^2 = I^3HN + 2HI,$$
$$C^6H^7N + 3Cl^2 = C^6H^4Cl^3N + 3HCl.$$

Dans le premier cas, le chlore paraîtra d'abord se combiner simplement avec l'alcaloïde; ainsi, lorsqu'on fait agir le chlore sur la codéine, on obtient

$$C^{18}H^{21}NO^3 + Cl^2 = C^{18}H^{21}NO^3Cl^2;$$

avec la cinchonine il se forme

$$C^{19}H^{22}N^{2}O + Cl^{4} = C^{19}H^{22}N^{2}OCl^{4}.$$

Mais voici ce qui se passe dans cette circonstance : la codéine éprouve d'abord une substitution chlorée et donne

$$C^{18}H^{21}NO^{3} + Cl^{2} = C^{18}H^{20}ClNO^{3} + HCl,$$

et une codéine chlorée qui est encore basique; alors l'acide chlorhydrique formé reste combiné avec elle. Aussi, verse-t-on de la potasse dans ce sel; il se forme un précipité de codéine monochlorée.

Avec la cinchonine la réaction est analogue; il se forme une cinchonine bichlorée et qui est encore basique,

$$C^{19}H^{22}N^{2}O + Cl^{4} = C^{19}H^{20}Cl^{2}N^{2}O + H^{2}Cl^{2}.$$

Mais les deux proportions d'acide chlorhydrique formé restent en combinaison avec la nouvelle base.

Cependant la codéine et l'iode paraîtraient se comporter tout autrement : d'après M. Anderson, il se formerait simplement un iodure de codéine renfermant $C^{18}H^{21}NO^{3} + I^{2}$ et qui régénérerait la codéine par la potasse. Il ne m'est pas possible d'admettre une telle formule, d'abord à cause du nombre impair qu'elle présente, ensuite parce que ses réactions ne se conçoivent pas.

Action du chlore sur les alcools.

Suivant M. Dumas, ces corps perdraient d'abord 2 atomes d'hydrogène sans substitution; et, à partir de ce moment, chaque atome d'hydrogène enlevé serait remplacé par son équivalent de chlore. Ce qui revient à dire que les alcools se transforment d'abord en aldéhydes, et que le chlore agit ensuite sur celles-ci par substitution. Malgré les recherches qui ont été faites sur ce sujet, on est encore loin de savoir exactement ce qui se passe, je ne dis pas lors-

qu'on traite les alcools, mais même l'alcool ordinaire par le chlore. En effet, s'il se forme de l'aldéhyde, il doit se dégager de l'acide chlorhydrique; celui-ci, en présence de l'alcool, doit former de l'éther hydrochlorique et mettre de l'eau en liberté. Sous l'influence de cette eau, le chlore peut transformer une partie de l'alcool en acide acétique, et celui-ci peut donner de l'éther acétique. Le chlore, en agissant sur tous ces produits, doit les transformer en éther chlorhydrique plus ou moins chloré et en perchlorure de carbone, en aldéhyde, en acide acétique et en éther acétique plus ou moins chlorés.

L'esprit-de-bois donne des produits dont la formation est loin d'être expliquée. Ainsi, d'après MM. Kane, Weidmann, Schweizer et Bouis, on obtiendrait les produits suivants : $C^6H^4Cl^2O^2$, $C^{12}H^{16}Cl^6O^3$, $C^{12}H^{16}Cl^{10}O^5$, $C^3H^3Cl^3O$, $C^6H^{10}Cl^2O^2$, $C^3H^2Cl^4O + 4Aq$, etc., etc

Action du chlore sur les éthers.

Ayant eu l'occasion d'examiner l'action du chlore sur l'acétate de méthyle, et ayant vu que chaque atome d'hydrogène enlevé était remplacé par son équivalent de chlore, j'en conclus que l'acétate de méthyle, malgré son changement de composition, avait dû conserver sa constitution. Après ce premier essai, M. Malaguti a examiné avec beaucoup de soin ce sujet, et il a démontré que presque tous les éthers éprouvent des substitutions équivalentes; cependant, d'après lui, l'éther pyromucique absorberait 4 atomes de chlore sans perdre de l'hydrogène.

On conçoit que quelques-unes de ces combinaisons complexes puissent quelquefois se dédoubler et troubler les substitutions : ainsi l'éther acétique, lorsque la saturation du chlore approche de sa fin, se dédouble, puis se métamorphose en perchlorure de carbone qui n'est pas un dérivé de l'éther acétique.

Avec le formiate de méthyle, la combinaison devient au

contraire plus profonde, car les deux groupes carburés, qui forment cet éther, se réunissent en un seul, pour donner encore du perchlorure de carbone.

Action du chlore sur divers composés.

Parmi les autres composés, il en existe un assez grand nombre qui, comme l'isatine, éprouvent des substitutions équivalentes; mais il y en a aussi qui, comme l'indigo blanc, la benzoïne, l'hydroquinone, etc., peuvent perdre de l'hydrogène sans substitution, ou bien gagner moins de chlore qu'ils n'ont perdu d'hydrogène. L'on ne saurait aujourd'hui formuler aucune règle à ce sujet.

Théorie des substitutions chlorées.

Le premier fait qui me frappe dans ces substitutions, c'est l'état d'équilibre stable des halydes; c'est de voir ces groupes moléculaires revenir sans cesse au milieu des transformations successives du premier terme; c'est de voir ces groupes, quelque grande que soit la quantité de chlore qu'ils renferment, résister, contrairement à tout ce qu'on avait admis jusqu'à ce jour, à l'action des alcalis.

L'instabilité des hyperhalydes n'est pas moins frappante; car tous ces corps, quelque petite que soit la quantité de chlore qu'ils renferment, sont au contraire attaquables par les alcalis.

Le deuxième fait qui m'étonne encore plus, c'est de voir les halydes, les hyperhalydes, les acides, les éthers, les alcaloïdes et beaucoup d'autres corps conserver leurs propriétés fondamentales dans les transformations qu'ils subissent, sous l'influence du chlore; c'est de voir certains corps ne perdre que 1 à 2 pour 100 d'hydrogène, gagner 50 à 60 pour 100 de chlore ou de brome, et néanmoins ressembler encore plus à leurs dérivés que le sulfate de fer ne ressemble au sulfate de potasse.

J'exprimai autrefois ces faits, en disant que le chlore, ce corps si différent de l'hydrogène, pouvait venir, dans certaines circonstances, prendre la *place* de celui-ci et jouer son rôle, sans changer l'arrangement des atomes du composé dans lequel il entre.

Pour mieux faire comprendre ma pensée, je fis la comparaison suivante :

« Imaginons un prisme à quatre pans, dont les huit an-
» gles seraient occupés par huit atomes de carbone, et le
» milieu des douze arêtes par douze atomes d'hydrogène.
» Appelons ce prisme *forme* ou *noyau fondamental*, et
» représentons-le par

$$C^8 H^{12}.$$

» Recouvrons les bases de ce prisme de pyramides ou
» d'atomes d'hydrogène, nous aurons un hyperhydride; —
» d'atomes de chlore, nous aurons un hyperhalyde; — d'a-
» tomes d'oxygène, nous aurons une aldéhyde ou un acide.
» Nous pourrons représenter et la forme et la composition
» de ces divers prismes pyramidés ainsi :

$$C^8 H^{12} + H^2,$$
$$C^8 H^{12} + Cl^2,$$
$$C^8 H^{12} + O,$$
$$C^8 H^{12} + O^2.$$

» Par certaines réactions, nous pourrons *cliver* le cristal
» pyramidé, c'est-à-dire lui enlever son chlore, son oxy-
» gène ou son hydrogène en excès, et obtenir ainsi de nou-
» veau le prisme fondamental.

» Supposons que le chlore, mis en présence de ce dernier,
» lui enlève une arête ou un atome d'hydrogène; le prisme
» privé de cette arête se détruirait, si l'on ne mettait une
» autre arête à sa place soit de chlore, soit de brome, soit
» de zinc, etc., peu importe ici la nature de l'arête; pourvu
» qu'elle vienne maintenir l'équilibre des autres arêtes et
» des angles, cela suffit. Il se formera donc ainsi, un nou-

» veau noyau dérivé, semblable au premier, et dont on de-
» vra représenter la forme par

$$C^{8}(H^{11}Cl).$$

» Mettons du chlore en présence de ce nouveau prisme:
» ou bien il viendra le pyramider, c'est-à-dire le transfor-
» mer en hyperhalyde,

$$C^{8}(H^{11}Cl) + Cl^{2},$$

» ou bien il lui enlèvera une autre arête d'hydrogène. Il
» faudra encore remplacer celle-ci par une arête de chlore,
» et l'on obtiendra encore un nouveau prisme dérivé dont
» la formule sera

$$C^{8}(H^{10}Cl^{2}).$$

» Avec ce prisme et le chlore, le brome ou l'iode, on
» pourra faire soit d'autres dérivés, soit des hyperhalydes;
» et avec l'oxygène, des aldéhydes ou des acides. Les for-
» mules de tous ces nouveaux prismes dérivés et pyramidés
» se représenteront de la manière suivante:

Halydes.	Hyperhalydes.	Aldéhydes.	Acides.
$C^{8}(H^{10}Cl^{2})$	$C^{8}(H^{10}Cl^{2}) + Cl^{2}$	$C^{8}(H^{10}Cl^{2}) + O$	$C^{8}(H^{10}Cl^{2}) + O^{2}$;
$C^{8}(H^{6}Cl^{4})$	$C^{8}(H^{6}Cl^{6}) + Cl^{2}$	$C^{8}(H^{6}Cl^{6}) + O$	$C^{8}(H^{6}Cl^{6}) + O^{2}$;
$C^{8}(H^{4}Cl^{4}B^{4})$	$C^{8}(H^{4}Cl^{4}B^{4}) + Cl^{2}$	$C^{8}(H^{4}Cl^{4}B^{4}) + O$	$C^{8}(H^{4}Cl^{4}B^{4}) + O^{2}$;
$C^{8}Cl^{12}$	$C^{8}Cl^{12} + Cl^{2}$	$C^{8}Cl^{12} + O$	$C^{8}(H\,Cl^{11}) + O^{2}$.

» Le chlore, le brome, l'oxygène, etc., en excès changent
» complétement les propriétés du noyau fondamental et de
» ses dérivés, tandis que le chlore, ou le brome, ou l'iode
» qui sont entrés dans les divers noyaux n'en altèrent pas
» les propriétés principales. Chaque noyau peu ou beau-
» coup chloré est susceptible de former un hyperhalyde
» en absorbant du chlore, une aldéhyde ou un acide en ab-
» sorbant de l'oxygène.

» C'est donc à la place occupée par le chlore qu'il faut
» attribuer la résistance qu'il offre à l'action des alcalis
» et non à sa nature. Ainsi le chlore des noyaux résiste à

» l'action de la chaleur ou des alcalis, tandis que le chlore » qui est en dehors, sous l'influence de l'une de ces deux » causes, s'empare d'une arête d'hydrogène du noyau pour » se dégager à l'état d'acide chlorhydrique, pendant qu'une » autre portion du chlore en excès vient prendre la place » de l'hydrogène enlevé. Il est donc nécessaire que le chlore » en excès des hyperhalydes offre toujours un nombre » pair. »

Que les halydes existent ou non comme tels dans les hyperhalydes, les aldéhydes et les acides chlorés, peu importe. Quel que soit l'arrangement atomique qu'il nous plaira d'imaginer, nous ne détruirons pas ce fait, que certaines substances peuvent éprouver des substitutions chlorées, sans perdre leurs propriétés fondamentales.

Telles sont les idées que j'ai émises autrefois sur les substitutions, et qui ont si fortement scandalisé les chimistes. Que j'aie comparé l'azote à l'antimoine, ou au bore et même au chlore, on aurait pu le concevoir, jusqu'à un certain point; mais faire jouer au chlore, le plus négatif de tous les corps, le rôle de l'hydrogène qui est si positif, c'était méconnaître les notions les plus élémentaires de la chimie.

La première attaque partit de Giessen. M. Liebig critiqua non-seulement les idées que j'avais publiées, mais encore les analyses sur lesquelles je les appuyais. En conséquence il proposa d'autres formules qu'il crut devoir accompagner de personnalités blessantes pour moi. Malheureusement pour M. Liebig, il fut démontré que toutes les corrections qu'il avait faites étaient inexactes. Ce fut le premier échec du dualisme.

M. Malaguti fit alors ses belles recherches sur les éthers chlorés. Je saisis cette occasion pour revenir sur les substitutions, et je soutins que les éthers, en se chlorant, conservaient leur constitution et restaient éthers. J'ignore complétement, disais-je, quel est l'arrangement des atomes dans l'éther acétique; est-ce ($C^4H^6O^2 + O, C^4H^{10}$), ou

$(C^4H^6O^4 + C^4H^8 + H^2O)$ ou $(C^4H^6O^4 + C^4H^8)$, etc.? Je ne sais; mais je soutiens que, quel que soit cet arrangement, il reste le même dans les dérivés chlorés.

Si l'on me demandait ce que j'entends par ces mots : que l'éther chloré reste éther, je pourrais d'abord répéter ce que je viens de dire, que l'arrangement de l'éther chloré est le même que celui de l'éther normal. Mais je préfère laisser les hypothèses de côté et dire simplement qu'un éther est un corps qui s'obtient par la réaction d'un acide sur un alcool, avec élimination d'eau; dans certaines circonstances l'éther se dédouble soit en régénérant l'acide et l'alcool qui lui ont donné naissance, soit en donnant des produits qui appartiennent à la famille de l'alcool et de l'acide, comme si cet éther était formé de deux groupes, l'un renfermant une partie des éléments de l'acide, l'autre une partie des éléments de l'alcool.

Eh bien, certains éthers chlorés peuvent s'obtenir en faisant agir les acides chlorés sur les alcools, avec élimination d'eau; et presque tous les éthers chlorés, soumis à l'action de l'ammoniaque anhydre, d'un alcool, de la potasse et même de la chaleur, se dédoublent en produits appartenant à la famille de l'acide et de l'alcool qui ont servi à les former. Ainsi, l'éther acétique, par exemple, donne de l'acétamide; et l'éther chloré, de l'acétamide chlorée. On peut voir de nombreux exemples de ces dédoublements dans un résumé très-clair qui a été publié par M. Gerhardt sur ce sujet.

Les travaux de M. Malaguti excitèrent Berzelius à prendre la défense du dualisme. Traitant du haut de sa grandeur les idées que l'on avait émises sur les substitutions, il fit voir, en s'appuyant sur de pures hypothèses, il est vrai, qu'elles n'avaient pas le sens commun. Entre ses mains, les naphtalines mono, bi et trichlorées se transformèrent en chlorure d'iodécatesseryle, chlorure de décahexyle et chlorure de décapentyle. Le chlorure

de benzoïle C^7H^5ClO devint un aci-chloride benzoïque $2(C^{14}H^{10},O^2)+(C^{14}H^{10},Cl^6)$.

Toute la chimie fut simplifiée de cette façon.

Berzelius ayant confondu la *loi des substitutions* avec les remarques, les généralités et la théorie que j'avais publiées sur les substitutions, M. Dumas saisit cette occasion pour rejeter toute solidarité entre ses opinions et les miennes, en disant *que sa théorie n'en était pas une*, ce qui est vrai, *mais bien une loi empirique qui exprime une simple relation entre l'hydrogène qui s'en va et le chlore qui entre; rien de plus.*

Cependant quelques années plus tard, M. Dumas fit la découverte de l'acide acétique trichloré. Frappé de voir que l'acide acétique et son dérivé avaient la même capacité de saturation, le même volume, se décomposaient d'une manière analogue sous l'influence de la baryte, donnaient l'un et l'autre un éther, etc., il adopta mon opinion, en disant que les atomes devaient avoir le même arrangement dans les deux acides, que ceux-ci, en un mot, appartenaient au même *type* (1).

---

(1) Je vois, dans divers ouvrages de chimie, que beaucoup de personnes ne saisissent pas la différence qui existe entre les idées de M. Dumas et les miennes sur les substitutions, quoiqu'il n'y ait cependant aucun rapport entre elles.

Les substitutions, si l'on entend par là, et on doit l'entendre ainsi, le remplacement du chlore par le brome, l'iode, le fluor, ou le remplacement de l'argent par le cuivre, le fer ou le potassium, sont aussi anciennes que les idées de Richter et de Wenzel sur la décomposition des sels. On sait depuis longtemps que les corps simples se déplacent mutuellement de leurs combinaisons, le plus souvent équivalent pour équivalent; mais on sait aussi que le contraire se présente encore assez fréquemment.

On savait que le chlore, en agissant sur quelques substances organiques, comme l'acide cyanhydrique, l'essence d'amandes amères et la cire, en chasse un certain nombre d'atomes d'hydrogène, et que le même nombre d'atomes de chlore vient remplacer l'hydrogène enlevé. On savait que l'oxygène se comporte quelquefois comme le chlore. On savait enfin que l'hydrogène enlevé n'est pas toujours remplacé par son équivalent de chlore.

Deux questions se présentaient: 1° peut-on, à priori, savoir si l'hydrogène

Alors Berzelius, plaçant, pour ce moment seulement, la question sur son véritable terrain, examina si les propriétés de l'acide acétique ressemblaient ou non à celles de son dérivé chloré; il se prononça pour la négative; en conséquence, il attribua un arrangement atomique différent à chacun de ces acides, et il représenta leur composi-

---

enlevé sera remplacé ou non par son équivalent de chlore, et combien on pourra en enlever sans substitution; 2° que devient le chlore dans les nouveaux composés chlorés, quel rôle y joue-t-il, de quelle nature sont ses composés lorsqu'ils sont obtenus, soit par une substitution équivalente, soit par une substitution non équivalente?

Les deux questions, comme on le voit, sont tout à fait indépendantes l'une de l'autre. On peut découvrir la loi qui préside aux substitutions sans savoir ce qui se passe dans les corps chlorés, et réciproquement.

M. Dumas ne s'est occupé que de la première question, et, sous le nom de théorie (il fait remarquer lui-même qu'il aurait dû dire loi) des substitutions, il a donné les deux propositions suivantes :

1°. *Quand on traite une substance organique par le chlore, le brome, l'iode ou l'oxygène, ces corps lui enlèvent généralement de l'hydrogène; et, pour* 1 *équivalent d'hydrogène enlevé, il se fixe* 1 *équivalent de chlore, de brome, d'iode ou d'oxygène dans le composé.*

2°. *Si une partie de l'hydrogène se trouve, dans la substance organique, à l'état d'eau (comme dans l'alcool), elle sera enlevée par le chlore ou l'oxygène sans substitution.*

Cette loi est précise et sans ambiguïté; je n'ai pas à examiner si elle est juste ou non (*voyez* ce que je dis des substitutions chlorées dans ce chapitre, et des substitutions oxygénées dans le précédent). Tout ce que je dois dire, c'est que je n'ai pas adopté cette loi, et que j'ai formulé moi-même quelques propositions tout à fait différentes et qui ne s'appliquent guère qu'aux carbures d'hydrogène. Je n'ai donc rien à réclamer dans cette *loi* des substitutions, qui appartient tout entière à M. Dumas.

Quant à la seconde question, M. Dumas ne s'en est jamais occupé, si ce n'est après moi : c'est elle que j'ai eu longtemps en vue dans mes travaux (*voyez* mon opinion sur ce sujet dans ce chapitre); c'est à propos d'elle que j'ai avancé cette proposition : *Lorsqu'il y a substitution* ÉQUIVALENTE *de l'hydrogène par le chlore ou le brome, le chlore vient prendre la* PLACE *qui était occupée par l'hydrogène et jouer, en quelque sorte, son rôle; par conséquent, le composé chloré doit avoir de l'analogie avec le composé dont il dérive.*

Il y a tellement peu d'analogie entre mon opinion, mes propositions et la loi de M. Dumas, que voici ce que cet illustre chimiste répondit à Berzelius, qui le rendait un peu responsable de mes extravagances : « M. Berzelius » m'attribue une opinion précisément contraire à celle que j'ai toujours

tion ainsi :

Acide acétique... $C^4 H^6, O^3 + H^2 O$;
Acide trichloré... $C^2 O^3 + H^2 O + C^2 Cl^6$.

Ce dernier était pour lui de l'acide oxalique combiné avec un chloride oxalique inconnu.

On répondait à Berzelius, en lui citant la ressemblance

» émise, savoir que, dans cette occasion (*), le chlore prendrait LA PLACE » de l'hydrogène. Je n'ai jamais rien dit de pareil, et l'on ne saurait certai- » nement le déduire des opinions que j'ai émises sur cet ordre de faits. Si » l'on me fait dire que l'hydrogène est remplacé par du chlore qui joue le » même rôle que lui, on m'attribue une opinion contre laquelle je proteste » hautement, car elle est en contradiction avec tout ce que j'ai écrit sur ces » matières. La loi des substitutions est une loi empirique, rien de plus; » elle exprime une relation entre l'hydrogène qui s'en va et le chlore qui » entre. Je ne suis pas responsable de l'exagération outrée que M. Laurent » a donnée à ma théorie; ses analyses d'ailleurs ne méritent aucune con- » fiance. »

Nous nous sommes servis, M. Dumas et moi, d'un même mot, substitution; de là est venue la confusion qui a régné sur ce sujet. Cette confusion a encore été augmentée par l'emploi des terminaisons particulière en *ase, èse, ise,* etc., terminaisons qui ont été *imaginées par M. Dumas* pour exprimer la relation qui existe entre le nombre d'atomes d'hydrogène enlevés et le nombre d'atomes fixés, et *employés par moi* pour exprimer que le corps chloré, *dans le cas d'une substitution équivalente*, avait dû conserver la constitution du corps primitif.

Ainsi M. Dumas représentait la *constitution* de l'essence de cannelle par cette formule : $C^{18} H^{14} O^3 + H^2$; celle du chlorure de cinnamyle par celle-ci : $C^{18} H^{14} O^3 + Cl^2$, et la *composition* du chlorocinnose (= hydrure $- 4 H^2 + 4 Cl^2$), par $C^{18} H^8 Cl^4 O^3$, en disant qu'il nommait celui-ci *provisoirement chlorocinnose*, attendu qu'il ne savait comment représenter sa constitution moléculaire, ni à quel corps il fallait le rapporter.

Mon opinion était bien différente. Si j'avais regardé l'essence de cannelle comme formée d'une molécule unique $C^{18} H^{16} O^2$, et si je l'avais nommée cinnamyle, j'aurais appelé le composé chloré *chlorocinnose;* si j'avais envisagé cette essence comme un hydrure $C^{18} H^{14} O^2 + H^2$, j'aurais nommé le composé chloré *chlorure de chlorocinnise* $C^{18} H^4 Cl^2 O^2 Cl^2$; si je l'avais con-

(*) Je venais de faire le chlorhydrate de chloréthérise $C^4 H^3 Cl^3 + H^2 Cl^2$ et un acétate de méthylène chloré. Je soutenais que le premier avait la même constitution que la liqueur des Hollandais, et que, dans le second, les atomes étaient exactement disposés comme dans l'acétate de méthylène. C'est à propos de cette opinion que Berzelius voulut rendre M. Dumas responsable de mes erreurs.

des halydes entre eux, des hyperhalydes entre eux, en lui montrant que les éthers chlorés se dédoublaient en produits appartenant aux familles des acides et des alcools qui avaient servi à les former, que les deux acides acétiques ont la même capacité de saturation, etc.; enfin, que tous les composés dérivés chlorés ont toujours le même volume que les substances normales dont ils dérivent. Mais Berzelius rejetait tous ces rapprochements et s'obstinait à mettre dans les places les plus opposées les substances normales et leurs dérivés chlorés.

Sur ces entrefaites, M. Wœhler descendit dans la lice;

---

sidérée comme un hydrate de cinnamyle $C^{18} H^{14} O + H^2 O$, j'aurais appelé le composé chloré hydrate de chlorocinnose, etc., etc.

Ainsi, malgré la similitude des terminaisons, malgré la même valeur que nous donnions, M. Dumas et moi, aux mêmes voyelles, il n'y avait aucune analogie entre les idées que ces deux nomenclatures représentaient, si ce n'est que l'une et l'autre exprimaient la quantité d'hydrogène enlevée et la quantité de chlore fixée.

Je citerai enfin les exemples suivants, pour faire voir la différence absolue qui existe entre mon opinion et celle de M. Dumas.

M. Dumas représentait l'alcool par $C^4 H^6 + H^4 O^2$, et l'acide acétique par $C^4 H^6 O^2 + H^2 O$, et néanmoins il voyait un cas de substitution dans la conversion du premier dans le second :

$$\text{Alcool} - 2H^2 + 2O = \text{acide acétique.}$$

Puisque M. Dumas soutenait, à cette époque, que l'alcool renferme 2 atomes d'eau et que l'acide acétique n'en renferme que 1, il est donc clair qu'il ne considérait, dans les substitutions, que le rapport qui exprime l'hydrogène enlevé et le chlore ou l'oxygène fixé, sans prétendre que le corps primitif ou le corps divisé appartinssent au *même type*. Ceci est encore rendu plus évident par les exemples suivants, que M. Dumas citait en faveur de sa loi :

$$\text{Alcool} \quad -4H^2 + 4O = \text{acide formique},$$
$$\text{Acide acétique} \quad -2H^2 + 2O = \quad \text{id.}$$

Il est bien certain que M. Dumas, malgré l'équivalence de la substitution, ne considérait pas l'alcool, l'acide acétique et l'acide formique comme appartenant à un même type.

Ce n'est que beaucoup plus tard, lorsqu'il eut découvert l'acide chloracétique, qu'il adopta mon opinion sur le rôle du chlore dans les substitutions, et qu'il l'étendit aussi à l'oxygène, lorsque j'avais déjà cessé moi-même de l'appliquer à ce dernier.

mais, beaucoup plus courtois que ses frères d'armes, il se contenta de lancer des plaisanteries contre les substitutions.

Il était parvenu, disait-il, en traitant le sulfate de manganèse par le chlore, à remplacer successivement et le manganèse, et l'oxygène, et même le soufre par du chlore. Il avait ainsi obtenu un sulfate de manganèse chloré, qui ne renfermait plus ni manganèse, ni oxygène, ni soufre, et qui était cependant encore un sulfate.

Quoique moins habile que M. Wœhler, j'essayai d'imiter sa merveilleuse découverte, et voici ce que je fis : Je traitai de l'isatine par du chlore et par du brome, j'obtins des dérivés qui renfermaient 25 à 50 pour 100 de chlore et de brome à la place de 1 à 2 centièmes d'hydrogène. Eh bien, malgré cette énorme différence dans la composition centésimale, malgré la perte de l'hydrogène si positif, malgré la substitution du chlore si négatif, voici les changements que l'isatine avait éprouvés :

Isatine.	Isatine chlorée, bichlorée
Rouge orangé.....	id.
Prismes de 113 degrés.....	id. de 114 degrés.
Se sublime en partie sans décomposition.....	id.
Très-peu soluble dans l'eau..	id.
Assez soluble dans l'alcool et l'éther.....	id.
Dissolutions jaunes.	id.
Avec la potasse, échange d'abord H contre K...	id.
Ce sel potassique est rouge-noirâtre.....	id.
Il donne, avec les sels d'argent, un précipité lie de vin.....	id. id.
Il est très-peu stable et absorbe promptement H^2O, en donnant de l'isatinate de potasse.....	id. chloré.
Ce nouveau sel est jaune.....	id.
Il régénère, par les acides, l'isatine.....	id. chlorée.
L'isatine décompose le sulfure d'ammonium, en prenant de l'hydrog. pour former de l'isathyde.	id. chlorée.
Celle-ci est en paillettes blanchâtres insolubles...	id.

Isatine.		Isatine chlorée, bichlorée, etc.
Elle se transforme, dans certaines circonstances.	en indine rose.....	id. chlorée.
	ou bien en isatine...	id. chlorée.
L'ammoniaque forme, avec l'isatine.....	une amide grise.....	id. chlorée.
	une amide jaune.....	id. chlorée.
	un ac. amidé rouge écarl.	id. chloré.
L'isatinate d'ammoniaque se transforme, par l'évaporation, en isamate jaune.....		id. chloré.
Cet isamate, par la dessiccation, donne de l'isamide jaune.....		id. chlorée.
L'isamate et l'isamide donnent, avec les acides, soit de l'acide isamique, soit de l'isatine.....		id. chlorée.
L'isatine se combine avec le bisulfite de potasse, pour former un isatosulfite.....		id. chloré.
Etc., etc.....		

Qu'en pense M. Wœhler? Si ce n'est pas aussi merveilleux que le sulfate de manganèse chloré, peu s'en faut.

Voyons quelle fut la réponse de Berzelius à mon Mémoire sur l'isatine.

Et d'abord je dois faire remarquer que la découverte de la chlorisatine et de la bichlorisatine avait été faite par M. Erdmann, qui ne connaissait pas l'isatine.

Berzelius, en rendant compte du travail de M. Erdmann, mit beaucoup d'insistance pour démontrer que les faits qui y étaient relatés, loin de s'accorder avec les idées que l'on avait émises sur les substitutions, venaient au contraire prêter un nouvel appui au dualisme. Puis, avec son habileté ordinaire, il nous fit connaître le véritable arrangement des atomes dans la chlorisatine et la bichlorisatine.

Le dualisme, pour la troisième ou quatrième fois, jouait de malheur; car, au moment où M. Erdmann publiait son Mémoire, je découvrais l'isatine, je faisais avec elle directement ses dérivés chlorés et bromés, je leur trouvais une composition différente de celle que leur avait attribuée M. Erdmann, et cette nouvelle composition venait confir-

mer d'une manière étonnante les idées que j'avais émises sur les substitutions.

En recevant mon Mémoire, Berzelius reprit sa verve ironique; il eut pitié de l'état dans lequel se trouvait mon cerveau, et il chercha à démontrer que l'isatine, l'isathyde chlorées, etc., étaient, celle-ci un *sous-hypochlorite susporrindeneux*, celle-là un *hypochlorite fulvindeneux*, cette autre un *acide du rubindène*, etc. Il fallait être aveugle, disait-il, pour ne pas voir cela subitement, à l'inspection des formules brutes.

Un sous-hypochlorite volatil sans décomposition!

Un sous-hypochlorite indécomposable par l'acide sulfurique!

Un sous-hypochlorite sans action sur les couleurs végétales!

Un sous-hypochlorite d'un oxyde inconnu, de porrindène inconnu! et tous les composés de l'isatine traités sur le même pied! C'était à ne pas y croire.

Plus maltraité que jamais, je fis paraître de nouveaux Mémoires sur la naphtaline et sur le phényle. Je fis voir que les composés chlorés et bromés ont souvent la même forme que les substances dont ils dérivent.

M. Hofmann, en distillant l'isatine, la chlorisatine et la bichlorisatine, obtint de l'aniline, de l'aniline chlorée et de l'aniline bichlorée. Il annonça que ces dernières possédaient, ainsi que je l'avais prévu, les propriétés alcalines de l'aniline.

En traitant de la cinchonine par le chlore, j'obtins une cinchonine chlorée et bichlorée basiques et isomorphes avec la première.

Je fis agir ces alcaloïdes chlorés sur la lumière polarisée, et celle-ci fut déviée de la même manière, par les uns et par les autres.

Enfin, je préparai avec du sulfate de strychnine un sulfate chloré, et je fis administrer la même dose de chacun

de ces sels à deux chiens de même taille. Ces animaux succombèrent en même temps, en donnant les mêmes symptômes d'empoisonnement.

Que fallait-il faire encore pour convaincre les partisans du dualisme? Couleur, solubilité, volatilité, densité de vapeurs, formes cristallines, métamorphoses, action sur la lumière polarisée, action sur l'économie animale, tout venait déposer en faveur des substitutions.

Mais les expériences ne servaient à rien; le dualisme avait juré qu'il n'en démordrait pas.

Je venais de m'associer avec M. Gerhardt pour défendre et propager nos idées communes. Honteux de sa défaite, ce fut pour le dualisme une occasion de se venger. Disposant de nombreux Annuaires scandinaves, germains et gaulois, il n'épargna aucune circonstance pour dénigrer mes travvaux, passer habilement sous silence les faits qui étaient favorables à mes idées, persifler mon style, injurier ma personne; j'étais un imposteur, le digne associé d'un brigand, etc., et tout cela pour un atome de chlore mis à la place d'un atome d'hydrogène, pour une formule corrigée!

Je pardonne au dualisme ses injures, mais sa mauvaise foi, jamais. En voici l'histoire édifiante :

Que répondre à mes derniers travaux? car enfin des injures ne sont pas des raisons. Persister à nier l'analogie de certains composés, avec leurs dérivés chlorés, n'était plus possible; on s'empara de cette analogie même, que l'on avait tant niée, pour la retourner contre moi. Pour la troisième ou quatrième fois, on changea les formules de l'isatine et de la chlorisatine; puis on s'écria, sur un ton vainqueur : Si M. Laurent n'avait pas eu l'esprit tordu et faussé par ses absurdes théories, il aurait reconnu que l'analogie de l'isatine avec la chlorisatine tient aux COPULES que ces deux corps renferment.

Un mot tombé de la plume de M. Gerhardt se transformait ainsi en une idée lumineuse pour le dualisme.

Dès ce moment, tout fut copulé : les acides acétique, formique, butyrique, margarique, etc., les alcaloïdes, les éthers, les amides, les anilides, etc., devinrent des corps copulés. De sorte que pour faire de l'acétanilide par exemple, on ne prend plus aujourd'hui de l'acide acétique et de l'aniline, mais de l'acide oxalique copulé que l'on recopule avec de l'ammoniaque copulée. Je n'invente rien, je ne charge rien : est-ce ma faute si, en écrivant l'histoire, j'ai l'air de faire un roman?

Qu'est-ce donc qu'une copule?

Une copule est un composé imaginaire dont la présence déguise toutes les propriétés chimiques des composés avec lesquels il est uni.

Ainsi, l'acide margarique renferme de l'acide oxalique uni à la copule $C^{37}H^{66}$; et l'acide butyrique, de l'acide oxalique uni à la copule $C^{8}H^{14}$.

Mais, dira-ton, qu'est-ce qui prouve que les acides margarique et butyrique renferment de l'acide oxalique?

Et c'est précisément parce que rien ne le prouve, qu'ils en renferment. Ne venons-nous pas de dire que les copules déguisent les propriétés des corps auxquelles elles sont unies? Or, si par une réaction, on parvenait à rendre probable l'existence de l'acide oxalique dans l'acide margarique, cela prouverait que l'acide margarique n'est pas un corps copulé!

Les réactions sont ici complétement insuffisantes pour nous dévoiler ce mystère, il faut l'esprit pénétrant du dualisme. Eh bien, soit! l'acide acétique est un corps copulé; quel rapport cela a-t-il avec l'analogie qui existe entre certains corps et leurs dérivés?

Le voici : l'acide acétique, disent ces messieurs, renferme maintenant de l'acide oxalique copulé avec $C^{2}H^{4}$. L'acide trichloré renferme aussi de l'acide oxalique, mais sa copule

est $C^3 Cl^6$. Or, en mettant en regard la composition des deux acides, on voit de suite que les atomes y sont disposés de la même manière, et que par conséquent ils doivent avoir des propriétés analogues :

$$(C^3 H^6) C^2 O^2 + H^2 O,$$
$$(C^3 Cl^6) C^2 O^2 + H^2 O.$$

La mauvaise foi est-elle flagrante? et que m'importent et vos copules, et vos radicaux, et tous vos châteaux de cartes? N'ai-je pas dit et redit que j'ignorais l'arrangement des atomes dans l'acide acétique; n'ai-je pas répété que, en tout cas, l'acide chloré devait avoir le même arrangement atomique que l'acide normal; n'ai-je pas dit que l'analogie qui existe entre ces deux acides était due à cet arrangement?

Est-ce que vous dites autre chose maintenant? Seulement, pour déguiser votre défaite, vous habillez vos formules avec des copules, et vous prétendez connaître enfin le véritable arrangement des atomes. C'est possible, mais votre pénétration, sous ce rapport, me paraît aussi suspecte que votre bonne foi; vous avez trop souvent varié dans votre manière de voir à ce sujet, pour que je m'en rapporte à vous sans preuves.

Enfin, bon gré mal gré, la substitution de l'hydrogène par le chlore est un fait désormais acquis à la science.

Nous verrons plus tard que ce simple fait retourne la science dans un autre sens, et permet de classer, nommer et formuler facilement la moitié des substances organiques.

Des substitutions azotées.

L'azote, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine forment un groupe de corps équivalents, et qui ne paraissent avoir aucune analogie avec d'autres corps.

On peut dire qu'ils n'exercent aucune action sur les substances organiques, qu'ils ne se combinent pas directe-

ment avec elles, et qu'ils ne se déplacent même pas mutuellement de leurs propres combinaisons.

Enfin, ils possèdent un caractère très-remarquable, c'est de donner naissance aux alcaloïdes.

L'azote nous représentant le phosphore, l'arsenic et l'antimoine, nous pouvons donc dire que la chimie organique ne comprend que les combinaisons du carbone avec l'oxygène, l'hydrogène et l'azote.

Mais il est à remarquer que l'azote n'entre pas, si je puis m'exprimer ainsi, au même titre que les autres corps dans les substances organiques. Il semble que celles-ci ne comprennent que le carbone, l'hydrogène et l'oxygène, et que l'azote n'y entre que comme le représentant de l'ammoniaque, d'une part, et des acides nitreux ou nitrique, de l'autre.

Nous dirions volontiers que l'azotobenzide orangée, non oxydée, renferme un reste de l'acide nitrique qui n'attend qu'une influence favorable pour le régénérer, et que le cyanogène, non hydrogéné, renferme un reste de l'ammoniaque qui est tout prêt à régénérer celle-ci. Je reviendrai sur ce sujet, qui nous permettra d'établir une division importante dans les substances organiques.

ACTION DES CORPS COMPOSÉS SUR LES SUBSTANCES ORGANIQUES.

Des substitutions nitrées et nitrosées.

L'acide nitrique n'agit souvent que comme oxydant sur les substances organiques. C'est par son oxygène qu'il transforme le camphre en acide camphorique, les graisses en acides subérique, pimélique, butyrique, etc. Je n'ai pas à examiner ces cas d'oxydation, dont j'ai déjà dit quelques mots à l'occasion des substitutions oxygénées; mais je m'arrêterai sur certaines réactions très-remarquables que produit l'acide nitrique, réactions qui offrent la plus grande analogie avec les substitutions chlorées.

Pour faire ressortir cette analogie, je prendrai des exemples parmi les composés qui appartiennent aux classes les plus différentes; je mettrai la réaction chlorée et la réaction nitrée, l'une vis-à-vis de l'autre; puis, je ferai voir les points de ressemblance qui existent entre les composés nitrés et les composés chlorés.

Représentons l'acide nitrique NO^3H par $(NO^3)OH=XOH$; voici maintenant des produits que l'on obtient, tant avec lui qu'avec le chlore :

Naphtaline.....	$C^{10}H^8$	$+Cl^2$	$=C^{10}H^7Cl$	$+HCl$;
	$C^{10}H^8$	$+XOH$	$=C^{10}H^7X$	$+H^2O$;
	$C^{10}H^8$	$+2Cl^2$	$=C^{10}H^6Cl^2$	$+2HCl$;
	$C^{10}H^8$	$+2XOH$	$=C^{10}H^6X^2$	$+2H^2O$;
	$C^{10}H^8$	$+3Cl^2$	$=C^{10}H^5Cl^3$	$+3HCl$;
	$C^{10}H^8$	$+3XOH$	$=C^{10}H^5X^3$	$+3H^2O$;
Acide phénique.....	C^6H^6O	$+3Cl^2$	$=C^6H^3Cl^3$	$+3HCl$;
	C^6H^6O	$+3XOH$	$=C^6H^3X^3$	$+3H^2O$;
Acide benzoïque.....	$C^7H^6O^2$	$+Cl^2$	$=C^6H^5ClO^2$	$+HCl$;
	$C^7H^6O^2$	$+XOH$	$=C^6H^5XO^2$	$+H^2O$;
Hydrure de benzoïle.....	C^7H^6O	$+Cl^2$	$=C^6H^5ClO$	$+HCl$;
	C^7H^6O	$+XOH$	$=C^6H^5XO$	$+H^2O$;
Acide sulfonaphtalique...	$SO^3C^{10}H^8$	$+Cl^2$	$=SO^3C^{10}H^7Cl$	$+HCl$;
	$SO^3C^{10}H^8$	$+XOH$	$=SO^3C^{10}H^7X$	$+H^2O$;
Aniline.....	C^6H^7N	$+Cl^2$	$=C^6H^6ClN$	$+HCl$;
	C^6H^7N	$+XOH$	$=C^6H^6XN$	$+H^2O$;
Salicylate d'éthyle	$C^7H^{10}O^3$	$+Cl^2$	$=C^7H^9ClO^3$	$+HCl$;
	$C^7H^{10}O^3$	$+XOH$	$=C^7H^9XO^3$	$+H^2O$;
	$C^7H^{10}O^3$	$+2Cl^2$	$=C^7H^8Cl^2O^3$	$+2HCl$;
	$C^7H^{10}O^3$	$+2XOH$	$=C^7H^8X^2O^3$	$+2H^2O$.

En général, les substances, qui éprouvent des substitutions chlorées, sont aussi susceptibles d'en éprouver de nitrées. Cependant, les homologues de l'hydrogène bicarboné et tous les corps qui s'y rattachent, comme les homologues de l'aldéhyde, de l'acide acétique, de la liqueur des Hollan-

dais, etc., ne donnent pas de substitutions nitrées, quoiqu'ils offrent un grand nombre de substitutions chlorées, ou du moins c'est à peine si l'on pourrait citer l'acide propionique nitré.

Je me suis servi de ce mot *substitution nitrée*, comme si l'acide hypo-azotique ou X était venu, à la manière du chlore, prendre la place de l'hydrogène enlevé et jouer son rôle. C'est que, en effet, les choses se passent précisément comme s'il en était ainsi. Pour le prouver, il me suffira de dire :

1°. Que les naphtalines mono, bi et trinitrées sont neutres comme la naphtaline normale, mono, bi et trichlorée;

2°. Que la naphtaline donne, avec l'acide sulfurique, de l'acide sulfonaphtalique, et que les naphtalines chlorées et nitrées donnent des acides sulfonaphtaliques chlorés et nitrés;

3°. Qu'il existe une aniline nitrée basique, comme l'aniline normale et chlorée;

4°. Qu'il existe un acide benzoïque nitré qui a la même capacité de saturation que l'acide normal et chloré;

5°. Que si l'hydrure de benzoïle donne, avec l'ammoniaque, une hydrobenzamide neutre et une amarine alcaline, l'hydrure de benzoïle nitré donne aussi, avec l'ammoniaque, une hydrobenzamide nitrée neutre et une amarine nitrée alcaline;

6°. Que certains composés nitrés sont isomorphes avec les composés hydrogènes ou chlorés correspondants;

7°. Que les acides hippurique et hippurique nitré passent l'un et l'autre dans l'économie animale, en se transformant, l'un en acide benzoïque, l'autre en acide benzoïque nitré;

8°. Que si l'éther salicylique fonctionne comme un acide, il en est de même des éthers salicyliques chloré, bichloré, nitré et binitré.

En tout cas, que l'azote soit, dans ces combinaisons, à l'état de NO^2 remplaçant H, ou à l'état de NHO remplaçant H^2, ou à l'état d'azote séparé de l'oxygène, ce qui me paraît impossible par des raisons que j'exposerai plus loin, ce fait n'en

est pas moins acquis à la science, que certaines substances, en perdant H et en gagnant NO^2, conservent leurs propriétés fondamentales, à l'instar de celles qui perdent H en gagnant Cl.

Les substitutions nitrées ont suivi le sort des substitutions chlorées; je crois qu'il est inutile de revenir sur ce sujet, et de citer les merveilleuses formules que l'on attribue à l'acide picrique, au nitrite d'oxyde d'*icodéca-tesseryle* et *aux autres corps nitrés*.

Des substitutions nitrosées.

L'acide nitreux paraît se comporter comme l'acide nitrique, du moins à en juger par les trois ou quatre exemples que l'on connaît.

Représentons l'acide nitreux NO^3H par $(NO)OH = YOH$, et nous aurons avec

L'alcool..... $\begin{cases} C^2H^6O + XOH = C^2H^5XO + H^2O, \\ C^2H^6O + YOH = C^2H^5YO + H^2O; \end{cases}$

L'alcool amylique..... $\begin{cases} C^5H^{12}O + XOH = C^5H^{11}XO + H^2O, \\ C^5H^{12}O + YOH = C^5H^{11}YO + H^2O. \end{cases}$

On peut encore obtenir des substitutions nitrosées, en réduisant partiellement certaines substances nitrées; et c'est ce qui arrive, par exemple, quand on fait bouillir une dissolution alcoolique de potasse avec de la nitrobenzide, 2 molécules de cette dernière se réunissant en une seule, et, si l'action de la potasse alcoolique est trop énergique, la réduction est complète, et l'on obtient de l'azotobenzide $\left\{\begin{matrix} C^6H^5N \\ C^6H^5N \end{matrix}\right\} = 2\,C^6H^5(NO^2) - O^4$.

Mais en arrêtant l'opération à temps, on obtient un autre corps, l'azoxybenzide $\left\{\begin{matrix} C^6H^5N \\ C^6H^5(NO) \end{matrix}\right\}$ dont la composition nous fait voir que sur les deux molécules de nitrobenzide, l'une a été réduite complétement, tandis que l'autre a perdu la moitié de son oxygène.

Nous avons déjà vu que, dans les nitroprussiates, le bi-

oxyde d'azote, ou le résidu nitreux, remplace son équivalent d'hydrogène ou de métal.

Des substitutions inverses.

Les observations que je viens de citer, touchant l'action que le chlore, le brome, l'acide nitrique, etc., exercent sur les substances organiques, permettent, dans beaucoup de cas, de déterminer quelle est l'origine de certains composés artificiels, lorsqu'on l'ignore.

En traitant l'huile brute de la distillation du benzoate de chaux par le brome, j'ai obtenu une substance, la broméine, qui renferme $C^{10}H^6Br^4$. D'où vient-elle? comme elle est inattaquable par la potasse, j'en conclus que c'est un halyde, et qu'il existe dans l'huile brute un carbure d'hydrogène $C^{10}H^{10}$ qui donne naissance à la broméine, en échangeant H^4 contre B^4.

Si la broméine était attaquable par la potasse, elle serait alors un hyperhalyde. Pour découvrir son noyau fondamental, il faudrait voir combien elle cède d'atomes de brome à la potasse, doubler ce nombre et le retrancher de la broméine. Le reste, bromé ou non, renfermerait autant d'atomes d'hydrogène, ou d'hydrogène et de chlore, que le noyau fondamental renferme lui-même d'atomes d'hydrogène.

Ainsi, si la broméine donnait

$$C^{10}H^6Br^4 = C^{10}H^5Br^3 + HBr,$$

elle dériverait du carbure $C^{10}H^8$

Si elle donnait

$$C^{10}H^6Br^4 = C^{10}H^4Br^2 + H^2Br^2,$$

elle dériverait du carbure $C^{10}H^6$.

En traitant l'huile de houille par le chlore et l'acide nitrique, nous avons obtenu, M. Delbos et moi, un acide qui renferme $C^6H^3N^3O^5Cl$. A cause de son mode de préparation, on peut admettre que ce corps renferme son

azote à l'état d'acide hypo-azotique. Remplaçant donc $N^2 O^4$ par son équivalent H^2, et Cl par H, on obtient $C^6 H^4 O$, qui est l'acide phénique et le corps auquel il faut rapporter l'origine de nôtre acide chloronitré.

Il est évident qu'en cherchant ainsi à remonter à l'origine d'un dérivé, on n'arrive pas nécessairement au corps qui lui *a donné* naissance, mais à un corps qui *pourrait lui donner naissance*. Ainsi, le brome, en agissant sur l'acide citraconique, forme un acide qui renferme $C^5 H^4 Br^2 O^3$. Remplaçant Br^2 par H^2, j'en conclus que cet acide vient de $C^5 H^6 O^2$, qui est l'acide propionique; c'est-à-dire qu'il pourrait s'obtenir avec cet acide et le brome.

DEUXIÈME SECTION

ACTION DES ACIDES SUR LES SUBSTANCES ORGANIQUES. — LOI DES CORPS COPULÉS. — ACTION DE L'AMMONIAQUE.

ACTION DES ACIDES SUR LES SUBSTANCES ORGANIQUES.

La manière dont les acides se comportent avec les composés carbonés est extrêmement variable. Nous venons de voir comment l'acide nitrique agit sur eux. L'acide sulfurique en dégage, tantôt de l'acide carbonique ou de l'oxyde de carbone, tantôt de l'acide sulfureux; assez souvent il s'y unit avec ou sans élimination d'eau. L'acide chlorique donne lieu à des réactions complexes. Les acides chlorhydrique, bromhydrique, phosphorique se comportent autrement. Enfin, la plupart des acides, surtout ceux que l'on considère comme faibles, n'agissent qu'indirectement sur ces composés.

Malgré la différence d'action de tous ces acides, il est deux circonstances dans lesquelles ils se comportent à peu près de la même manière.

Dans la première, les acides s'unissent simplement à certaines substances, comme les alcaloïdes, pour former des sels, et très-rarement à d'autres corps neutres, ou donnant

naissance à des composés que l'on ne peut plus considérer comme des sels (nitrates de camphre et d'essence de cannelle, chlorhydrates de camphène, de citrène, etc.).

Dans la seconde, les acides s'unissent à une foule de substances différentes, comme l'alcool, les carbures d'hydrogène, les alcoloïdes, l'amidon, la mannite, le ligneux, les acides, etc., en même temps qu'il s'élimine de l'eau, probablement aux dépens et de l'acide et de la substance employée.

Les corps qui se forment ainsi, possèdent des propriétés très-différentes : les uns sont neutres, d'autres sont acides ou alcalins; mais tous se ressemblent en ce sens que, sous l'influence de certains agents, ils peuvent absorber l'eau qu'ils avaient abandonnée, et régénérer les acides et les matières organiques qui avaient servi à les préparer. C'est à eux que M. Gerhardt a donné le nom de *corps copulés*.

Il ne faut pas confondre ces derniers avec ceux de Berzelius. Pour le chimiste suédois et pour ses élèves, les corps copulés sont, non des corps qui se forment et se décomposent de cette manière, mais des corps qui renferment une *copule*. L'existence de celle-ci dépendant de la manière dont chacun peut se figurer l'arrangement des atomes, il en résulte qu'il n'y a aucun rapport entre les corps copulés de Berzelius et ceux de M. Gerhardt.

Je dois encore faire observer que quelques chimistes considèrent aussi comme copulées des substances qui se forment comme les précédentes, mais sans élimination d'eau : tel est, par exemple, l'acide formobenzoïlique.

M. Dumas a donné le nom d'acides conjugués aux acides sulfovinique et tartrique. Je pense que sous ce nom il entend les acides complexes ou que l'on peut considérer comme tels. Ainsi, l'acide tartrique, qui peut être regardé comme une combinaison d'acides acétique et oxalique, mais sans élimination d'eau, serait un acide conjugué.

Il y a quelques composés qui se forment sans élimina

tion d'eau : tel est, par exemple, l'acide sulfobenzidique $SO^3 + C^6 H^6$, et qui cependant doivent être rangés parmi les corps copulés ; voici pourquoi :

Pour généraliser les faits, je n'emploie jamais, dans mes équations, les anhydrides, mais toujours l'acide normal. Ainsi, lorsque je veux comparer la formation de l'acide sulfovinique à celle de l'acide carbovinique, j'écris les deux équations de la manière suivante :

$$SO^4 H^2 + C^2 H^6 O - Aq = \text{acide sulfovinique};$$
$$CO^2 H^2 + C^2 H^6 O - Aq = \text{acide carbovinique};$$

et, par conséquent,

$$SO^4 H^2 + C^6 H^6 - Aq = \text{acide sulfobenzidique},$$

quoique le carbonate d'hydrogène n'existe pas, et que l'on emploie l'acide sulfurique anhydre ou fumant pour préparer l'acide sulfobenzidique. Ce dernier est donc un corps copulé, quoique, en réalité, il puisse s'obtenir sans élimination d'eau.

LOI DES CORPS COPULÉS.

Toutes ces distinctions étant bien établies, on voit que la formation des corps copulés peut se représenter par la formule suivante :

$$xA + yB = C + zAq,$$

dans laquelle A représente l'acide, B la substance organique neutre, acide ou alcaline, et C le nouveau composé.

x, y et z varient ordinairement de 1 à 2, et assez rarement de 3 à 4. Cependant on peut citer un exemple dans lequel x et z valent l'un et l'autre 6, c'est l'équation de la mannite sexnitrée. Le plus ordinairement x, y et z représentent l'unité, comme dans la formation des amides et des éthers monobasiques.

Passons maintenant à une généralité qui a été donnée par M. Gerhardt, sous le nom de *loi de capacité de saturation des corps copulés*, et qu'on peut formuler ainsi :

La capacité de saturation d'un corps copulé est égale à la somme des capacités de saturation des corps employés, diminuée d'une unité.

Citons quelques exemples (la capacité de saturation des corps neutres et des alcaloïdes étant nulle, se représente par 0) :

$(1 + 0) - 1 = 0$;
Acide. Alcool. Éther acétique neutre.

$(1 + 0) - 1 = 0$;
Acide. Aniline. Formianilide neutre.

$(1 + 0) - 1 = 0$;
Acide. Benzine. Nitrobenside neutre.

$(2 + 0) - 1 = 1$;
Ac. bib. Alcool. Acide sulfovinique monobasique.

$(1 + 1) - 1 = 1$;
Acide. Ac. benzoïque. Acide nitrobenzoïque monobasique.

$(2 + 1) - 1 = 2$;
Ac. bib. Acide acétique. Acide sulfacétique bibasique.

$(2 + 2) - 1 = 3$;
Ac. bib. Ac. succ. bib. Acide sulfosuccinique tribasique.

$(3 + 0) - 1 = 2$.
Ac. trib. Alcool. Acide phosphovinique bibasique.

Il est une observation à laquelle il faut faire attention. On demande quelle est la capacité de saturation de l'acide phénique trinitré. Si nous écrivions, d'après la formule de M. Gerhardt,

$$3\,NO^2H + C^6H^6O - 3\,Aq = \text{acide phénique trinitré},$$
$$(3 + 1) - 1 = 3,$$

nous devrions en conclure que cet acide est tribasique; ce qui est une erreur, car il est monobasique.

Mais l'erreur vient de ce que nous venons de faire un enjambement dans l'équation; M. Gerhardt admet que l'acide phénique trinitré se forme successivement, qu'il subit trois copulations, et qu'à chaque copulation il faut diminuer la capacité de saturation d'une unité. On

doit donc écrire successivement :

$$NO^3H + C^6H^6O - Aq = \text{acide phénique nitré},$$
$$(1 + 1) - 1 = 1;$$
$$NO^3H + C^6H^5XO - Aq = \text{acide phénique binitré},$$
$$(1 + 1) - 1 = 1;$$
$$NO^3H + C^6H^4X^2 - Aq = \text{acide phénique trinitré},$$
$$(1 + 1) - 1 = 1.$$

Ainsi, l'acide trinitré est monobasique.

M. Strecker, voyant que, à chaque copulation, M. Gerhardt retranche 1 de capacité de saturation, en même temps qu'il s'élimine 1 atome d'eau, a proposé une autre formule qui dispense de faire ces opérations successives, et faisant voir qu'il faut diminuer la capacité de saturation des corps employés d'autant de fois l'unité que l'on retranche de fois 1 atome d'eau.

Il arrive ainsi au même résultat que M. Gerhardt :

$$NO^3H + C^6H^6 - Aq = \text{nitrobenzide},$$
$$1 + 0 - 1 = 0;$$
$$3\,NO^3H + C^{10}H^8 - 3\,Aq = \text{naphtaline trinitrée},$$
$$3 + 0 - 3 = 0;$$
$$2\,NO^3H + C^7H^6O^2 - 2\,Aq = \text{acide benzoïque binitré},$$
$$2 + 1 - 2 = 1;$$
$$SO^4H^2 + C^6H^7N - Aq = \text{acide sulfanilique},$$
$$2 + 0 - 1 = 1;$$
$$SO^4H^2 + 2\,C^6H^7N - 2\,Aq = \text{sulfanilide},$$
$$2 + 0 - 2 = 0;$$
$$2\,SO^4H^2 + C^{10}H^8 - 2\,Aq = \text{acide thionaphtique},$$
$$4 + 0 - 2 = 2.$$

M. Gerhardt a fait remarquer, avec raison, que ne pouvant pas établir, d'une manière absolue, la limite qui existe entre les acides et les corps non acides, sa loi devrait se trouver en défaut lorsque les corps employés seraient précisément sur cette limite. Ainsi l'acide phénique doit-il être considéré comme un acide ? Oui et non. On sait qu'on

lui donne encore le nom de phénol ou d'hydrate de phényle.

En présence de l'acide sulfurique, il faut le considérer comme un corps neutre, car l'on a

$$SO^4H^2 + C^6H^6O - Aq = \text{acide sulfophénique monobasique},$$
$$2 \quad + 0 \quad - 1 \quad = 1;$$

mais avec l'acide nitrique, il se comporte comme un acide :

$$2\,NO^3H + C^6H^6O - 2\,Aq = \text{acide phénique binitré monobas.},$$
$$2 \quad + 1 \quad - 2 \quad = 1.$$

Il est encore d'autres cas où cette loi peut se trouver en défaut, ou du moins ne peut être applicable qu'à l'aide de certaines interprétations qui la rendent par conséquent plus ou moins incertaine.

Je citerai encore l'éther allophanique qui, considéré comme un éther cyanique, ne s'accorde pas avec la loi, mais qui, regardé comme une combinaison d'acide carburéique (allophanique), ou bien comme une combinaison d'acide carbonique d'urée et d'alcool, vient au contraire la confirmer; car l'on a

$$CO^3H^2 + CH^4N^2O + C^4H^6O - 2\,Aq = \text{éther allophanique},$$
$$2 \quad + 0 \quad + 0 \quad - 2 \quad = 0.$$

On peut encore mettre l'équation sous cette forme, en considérant que l'urée elle-même est un corps copulé :

$$2\,CO^2H^2 + 2\,H^3N + C^4H^6O - 4\,Aq = \text{éther allophanique},$$
$$4 \quad + 0 \quad + 0 \quad - 4 \quad = 0.$$

Néanmoins, soit à cause des corps limites, soit à cause de l'impossibilité où l'on est de déterminer d'une manière précise les fonctions de tous les corps, soit à cause des interprétations théoriques que l'on est obligé de faire pour rendre la loi de capacité de saturation applicable dans certains cas, soit même enfin parce que cette loi est réellement

en défaut dans quelques autres, on ne peut la considérer que comme une règle assez générale et très-utile dans l'appréciation de certains faits.

J'essayerai tout à l'heure de voir s'il y a quelques relations entre les propriétés des corps copulés et les valeurs de x, y et z; mais auparavant, il est nécessaire d'examiner les combinaisons ammoniacales.

ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR LES OXYDES, LES ACIDES, LES SELS, LES CHLORIDES, ET SUR LES SUBSTANCES ORGANIQUES.

L'ammoniaque forme, avec les corps les plus divers, des combinaisons qui ont constamment excité l'attention des chimistes par leurs singulières propriétés et par la variété de leurs métamorphoses. Mais lorsqu'on veut en faire l'étude, on est étonné de la confusion qui y règne, et l'on est forcé d'enregistrer les faits sans suite et sans méthode. En effet, c'est à peine si l'on a pu établir, pour toutes ces combinaisons, deux ou trois classes qui comprennent les sels d'ammonium, les sels d'ammoniaque et les amides. La dernière classe renferme des corps hétérogènes comme l'oxamide et le sulfammon; la seconde n'est composée que de corps qui n'existent pas, ou, si l'on veut, de corps qui ne sont presque tous que des mélanges. Enfin, en dehors de ces classes il reste une multitude de composés pour lesquels on a imaginé des théories particulières et qui n'ont jamais reçu de place dans les classifications.

J'ai essayé, dans plusieurs occasions, de définir et de grouper tous ces composés; je vais donner maintenant un résumé des observations que j'ai faites sur ce sujet.

Ammoniaque et ses dérivés (1).

Lorsqu'on soumet l'ammoniaque à l'action de certains métaux, comme le potassium, une partie de l'hydrogène

(1) On ne doit pas oublier que les *dérivés* sont des composés obtenus par

peut être enlevée et remplacée par son équivalent de métal.

Cette substitution de l'hydrogène peut encore s'obtenir en faisant agir l'ammoniaque sur certains oxydes, hydrates ou chlorures (1) :

Oxyde platineux..... $\begin{cases} Pt^2O + 2H^3N = \\ H^2O + 2PtH^2N; \end{cases}$

Oxyde platinique..... $\begin{cases} pt^2O + H^3N = \\ H^2O + pt^2HN; \end{cases}$

Chlorure mercurique.... $\begin{cases} ClHg + H^3N = \\ ClH + hgH^2N; \end{cases}$

Chlorure mercureux.... $\begin{cases} 3ClHg + H^3N = \\ 3ClH + Hg^3N. \end{cases}$

On obtient d'autres dérivés en remplaçant l'azote par le phosphore, l'arsenic et l'antimoine.

Enfin on peut avoir des corps qui viennent se ranger à la suite des précédents en y opérant des substitutions chlorées, bromées et iodées.

De quelle nature sont tous ces composés ? On a considéré quelques-uns d'entre eux comme des amidures métalliques analogues aux oxydes ou aux chlorures :

Amidure de potass. AdK^2
Amidure de merc. $AdHg^2$
} correspondant à $\begin{cases} OK^2 \text{ ou } Cl^2K^2; \\ OH^2g \text{ ou } Cl^2Hg^2. \end{cases}$

L'iodure d'azote est devenu un iodo-azoture d'ammoniaque,

$$2I^6N^2 + H^6N^2.$$

Le chlorure d'azote a été comparé à l'acide nitreux anhydre, le chloride phosphoreux à l'acide phosphoreux anhydre, etc.

---

substitution équivalente, et que, par conséquent, le chlorure d'ammonium n'est pas un dérivé de l'ammoniaque.

(1) J'ai déjà fait remarquer que, pour généraliser les faits, je ne mets pas toujours, dans mes équations, les corps qui ont été réellement employés dans les préparations.

Ceux qui renferment plus d'un atome de métal ont été représentés de diverses manières, qu'il est inutile de rappeler ici, d'autant plus que je n'admets pas la composition que l'on attribue à quelques-uns d'entre eux.

Pour moi, tous ces composés sont des ammoniaques, les unes actives, les autres passives. On sait qu'il existe une aniline qui sature complétement l'acide chlorhydrique, une aniline chlorée qui le sature moins bien, une aniline bichlorée qui le retient très-faiblement, et enfin une aniline trichlorée qui ne peut plus l'absorber. Je n'en considère pas moins cette dernière comme une aniline inactive qui a la même constitution que l'aniline. De même, je considère les ammoniaques 1, 2, 3 fois platinodées, platinidées, mercurosées, etc., comme des alcaloïdes susceptibles de se combiner avec les acides, et les ammoniaques chlorée et iodée comme des alcaloïdes inactifs, mais qui ont la même constitution que l'ammoniaque. On sait que l'iodure d'azote est soluble dans l'acide chlorhydrique et en est précipitable par l'ammoniaque (1).

En conséquence, j'établis les divisions suivantes, dans les ammoniaques :

---

(1) Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans du chlorure d'ammonium, il ne se dépose pas immédiatement du chlorure d'azote; c'est cependant ce qui devrait arriver s'il ne se formait pas de produits intermédiaires. Il serait intéressant de voir si, au moment où le chlorure d'azote se dépose, la liqueur ne renfermerait pas un chlorure d'ammonium plus ou moins chloré. Pour cela, il suffirait de prendre une portion de la liqueur et d'y verser à plusieurs reprises du bichlorure de platine, en fractionnant les précipités, afin de voir si ceux-ci renfermeraient ou non une proportion constante de chlore.

A. Genre ammoniaque ou amine $= H^3N$.

1°. Ammoniaque et ses dérivés par le remplacement de l'hydrogène :

a. Espèces à substitution métallique (1).

Ammoniaque
- potassée..... KH^2, N;
- platinosée..... PtH^2, N;
- biplatinidée..... pt^2H, N;
- trimercuridée.... hg^3, N.

b. Espèces à substitution non métallique.

Ammoniaque
- iodée..... IH^2, N;
- bi-iodée..... I^2H, N;
- trichlorée..... Cl^3, N.

2°. Dérivés de l'ammoniaque par le remplacement de l'azote :

c.
- Phosphamine..... H^3, P;
- Phosphamine trimercuridée. hg^3, P;
- Phosphamine trichlorée.... Cl^3, P.

d.
- Arsamine..... H^3, As;
- Arsamine trimercuridée.... hg^3, As;
- Arsamine trichlorée..... Cl^3, As.

e.
- Stibamine..... H^3, Sb;
- Stibamine trichlorée..... Cl^3, Sb.

B. Genre diammine $= H^4N^2$.

f.
- Diammine platinosée..... PtH^4, N^2;
- Diammine biplatinidée.... pt^2H^4, N^2.

On pourrait encore mettre ici un grand nombre d'alcaloïdes, comme la méthylamine, l'éthylamine, la phénylamine, etc.

J'avais considéré jusqu'à ce jour les combinaisons copu-

(1) Toutes ces ammoniaques n'existent pas libres; mais peu importe : il suffit d'en connaître les oxydes, hydrates ou chlorures.

lées comme formées de deux résidus (1), l'un provenant de l'acide, l'autre de la matière organique. Ainsi, suivant moi, la nitrobenzide renfermait un résidu NO^2 et un résidu C^6H^5; l'aniline renfermait un résidu ammonique et un résidu phénique; la benzanilide en renfermait également deux autres; en conséquence je plaçais indifféremment celle-ci à côté de l'acide benzoïque ou de l'aniline. Cependant, pour faciliter l'étude de mes séries, je donnais la préférence à une place plutôt qu'à l'autre : ainsi je plaçais les naphtalines nitrées à côté de la naphtaline, et l'alcool nitré, non plus à côté de l'alcool, mais près de l'alcool formique ou carbonique. Je mettais l'aniline à côté de l'acide phénique ou de la benzine, quoique ma formule C^6H^5,H^2N indiquait qu'on pouvait également la placer à côté de l'ammoniaque. En effet, elle représente soit de la benzine dont H est remplacé par le résidu H^2N, soit de l'ammoniaque dont H est remplacé par le résidu phénique C^6H^5. D'après les principes que j'ai émis sur les substitutions, et en voyant que l'aniline reste basique comme l'ammoniaque d'où elle provient, j'aurais dû la considérer comme une ammoniaque à résidu phénique. C'est cette dernière manière de voir que M. Hofmann a adoptée; mais il l'a envisagée sous un point de vue particulier qui en fait une des idées les plus ingénieuses qui aient été répandues sur la chimie. Il considère le résidu phénique C^6H^5 comme un radical analogue à l'éthyle, ou à un métal, et par conséquent susceptible de remplacer 1 atome d'hydrogène de l'ammoniaque sans altérer les propriétés basiques de celle-ci.

J'avais fait voir qu'il existe des ammoniaques à 1, 2 et 3 atomes de métal; en conséquence M. Hofmann pensa qu'il pouvait obtenir des ammoniaques à 1, 2 et 3 résidus phéniliques, méthyliques ou éthyliques, et il parvint à les

(1) Il ne faut pas confondre ces résidus avec ceux de M. Gerhardt. J'y reviendrai plus loin.

préparer, en employant des procédés analogues à ceux qui donnent les ammoniaques métalliques. On a, ou l'on peut avoir :

Hydrate mercurique.	$\begin{cases} OH\,hg + H^2N = \\ OH^2 + hg\,H^2N; \end{cases}$
Alcool.....	$\begin{cases} OH\,Et + H^2N = \\ OH^2 + Et\,H^2N; \end{cases}$
Oxyde mercurique...	$\begin{cases} O\,hg^2 + H^2N = \\ OH^2 + hg^2\,HN; \end{cases}$
Éther.....	$\begin{cases} O\,Et^2 + H^2N = \\ OH^2 + Et^2\,HN; \end{cases}$
Iodure mercurique..	$\begin{cases} 3\,I\,hg + H^3N = \\ 3\,I\,hg + hg^3N; \end{cases}$
Iodure d'éthyle.....	$\begin{cases} 3\,I\,Et + H^3N = \\ 3\,I\,H + Et^3N. \end{cases}$

En remplaçant, dans l'ammoniaque, 1, 2, 3 atomes d'hydrogène par 1, 2 et 3 atomes de méhyle, ou d'éthyle, ou de phényle; par 1, 2 et 3 atomes de méthyle et d'éthyle, de méthyle et de phényle, de méthyle, d'éthyle et de phényle; ou bien l'azote par du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine, on obtient de nouvelles divisions qui viennent se placer à la suite des précédentes.

3°. Dérivés de l'ammoniaque à radicaux composés :

l.	Ammoniaque éthylée.....	$Et\,H^2, N$;
	Ammoniaque biéthylée.....	$Et^2\,H, N$;
	Ammoniaque triéthylée.....	Et^3, N;
	Ammoniaque mixte, phényléthylée.	$Et\,Ph, N$;
	Ammoniaque phényle méth. éthylée.	$PhM\,Et, N$.
f.	Phosphamine triméthylée.....	Me^3, P.
g.	Stibamine triéthylée.....	Et^3, Sb.
	etc.....	

Ce qu'il faut considérer, dans la manière de voir de M. Hofmann, c'est la manière dont il généralise la compo-

sition de ses ammoniaques, et non la théorie d'après laquelle celles-ci renfermeraient du méthyle, de l'éthyle ou du phényle. Peu nous importe, pour le moment, les théories ; car, ici encore, on pourrait appliquer celle de l'éthérène et dire que l'ammoniaque prend autant de fois l'éthérène, le méthylène ou la benzine, qu'elle renferme de fois H ; ou bien, que l'ammoniaque, à la façon d'un acide tribasique, se combine avec 1, 2 ou 3 atomes de méthylène ou d'éthérène.

Si j'avais à choisir, je donnerais la préférence à la première théorie, non comme plus juste, mais comme plus élégante que l'autre. En un mot, que ces ammoniaques *renferment*... ou aient une composition telle, qu'on puisse *les considérer comme renfermant* de l'éthyle à la place de l'hydrogène, c'est pour moi la même chose.

Sels de l'ammonium et dérivés.

L'ammoniaque mise en présence des acides s'y unit, en formant des combinaisons que l'on désigne ordinairement sous le nom de *sels d'ammonium*, afin de les distinguer de celles qu'on obtient avec les anhydrides et que l'on nomme *sels d'ammoniaque*. Puisque les acides ne sont que des sels d'hydrogène, on peut en conclure que d'autres sels métalliques doivent aussi s'unir directement à l'ammoniaque en donnant des combinaisons que l'on peut considérer comme des sels d'ammonium dont 1 atome d'hydrogène serait remplacé par 1 atome de cuivre, de mercurosum, de mercuricum, de platinosum, de platinicum, de palladium, etc.; et puisque, suivant moi, les ammoniaques 1, 2, 3 fois mercuridées ou platinidées sont encore des alcaloïdes, elles doivent aussi pouvoir s'unir, non-seulement aux sels d'hydrogène, mais encore aux sels de cuivre, de mercure, de platine, etc., pour former des sels d'ammonium 1, 2, 3 et 4 fois mercurés et platinés, etc.

Or il existe de nombreuses combinaisons qui ne sont évidemment que des sels d'ammonium 1, 2, 3 et 4 fois mercu-

rés, platinés, etc., et que l'on a considérés comme des sels de radicaux qui n'ont plus de rapport avec ceux de l'ammonium.

Ainsi l'hydrate $O(hg^4N)H + 2Aq$ est considéré comme une combinaison de $H^6N^2 + 4hg^2O + 2H^2O$;

Le sulfate $SO^4(hg^4N)^2 + 2Aq$ est considéré comme un sous-sulfate mercurique combiné à l'amidure de mercure, soit $(SO^3, 3Hg^2O) + Adhg^2$;

Le nitrate bimercurosé $NO^3(Hg^2H^2N) + Aq$ est représenté comme une combinaison de nitrate d'ammonium et d'oxyde mercureux,

$$N^2O^4, OH^8N^2 + 3Hg^2O;$$

L'iodate mercuridé $IO^3(hgH^3N)$ serait

$$I^2O^4, 3Hg^2O + H^4N^2, hg^2 + 2(I^2O^4 + OH^8N^2);$$

Les sels de Gros et de Reiset renfermeraient les trois radicaux

$$H^3PtN, \quad H^6PtN^2 \quad \text{et} \quad ClPtH^6N^2;$$

ce qui donne pour leurs chlorures,

$$Cl + H^3PtN, \quad Cl + H^6PtN^2, \quad Cl + ClPtH^6N^2.$$

Cependant je ne dois pas oublier de rappeler que M. Graham a le premier considéré les sels de cuivre ammoniacaux comme des sels d'ammonium, dont 1 atome d'hydrogène serait remplacé par 1 atome de cuivre. Ainsi il représente le sulfate et le chlorure de cuivre combinés à l'ammoniaque par ces formules :

$$SO^3 + O(CuH^6N^2),$$
$$Cl^2 + (CuH^6N^2).$$

Mais M. Graham s'est arrêté là, et il n'a pas cherché à voir si son idée était applicable aux combinaisons qui renferment plusieurs atomes de métaux, aux sels de Gros et à ceux de Reiset.

Il y a plus : c'est qu'il a donné, pour quelques-unes de ces combinaisons, des formules qui sont tout à fait en désaccord avec les précédentes.

En effet, voici comment, suivant M. Graham, les atomes seraient disposés dans

Le précipité blanc de Wœhler.. $\frac{Cl\,N}{Hg\,H^2}$ éléments négatifs, éléments positifs;

Le calomel ammoniacal noir... $\frac{Cl\,N}{Hg^2\,H^2\,Hg^2}$;

Ou bien ainsi..... $\frac{Cl\,Hg\,N}{Hg^2\,H^2\,Hg}$.

Quel rapport, je le demande, y a-t-il entre ces formules et celle du chlorure d'ammonium, en représentant même ce dernier par $\frac{Cl\,N}{H^4}$?

Eh bien, c'est en présence de pareilles formules que M. Hofmann, qui a lu mes Mémoires, attribue à M. Graham les idées que je viens de développer sur les combinaisons les plus obscures de la chimie! Remarquons, de plus, que parmi celles-ci, il y en a quelques-unes dont les formules ne s'accordent pas avec les théories des sels d'ammonium, quelles que soient ces théories, même celle de M. Graham. Ce chimiste distingué a-t-il soupçonné, comme moi, qu'elles devaient être inexactes; en a-t-il proposé d'autres à mettre à leur place? Lui attribuer ma manière de voir sur ce sujet, c'est commettre une erreur plus grave que celle qui consisterait à m'attribuer les idées de M. Hofmann sur les ammoniaques, attendu que j'ai représenté l'aniline par

$$C^6\,H^5\,(H^2\,N),$$

et l'amarine par

$$C^7\,H^5,\,H^2\,N,$$
$$C^7\,H^5\,N,$$
$$C^7\,H^6,$$

analogue à la triéthylamine.

Ce serait me prêter, sous une fausse apparence, des idées à côté desquelles j'ai passé, mais que je n'ai jamais eues.

Il est inutile de faire voir que, puisque les ammoniaques sont classées, les sels des ammoniums le sont également.

Amides, diamides, acides amidés, etc.

L'ammoniaque peut, à la manière des composés organiques, réagir sur les acides, en éliminant un ou plusieurs atomes d'eau. Elle peut aussi se combiner avec les anhydrides, tandis que, dans certains cas, il s'élimine de l'eau, et non dans d'autres.

Les corps qui se forment ainsi possèdent des propriétés très-différentes; les uns sont neutres, d'autres sont acides, quelques-uns sont de véritables sels d'ammonium, quelques autres sont des alcaloïdes; enfin on en rencontre qui, quoique neutres, se combinent indifféremment avec les acides et avec les oxydes.

De quelle nature sont ces combinaisons?

Quelques-unes d'entre elles portent le nom d'*amides*, nom qui leur a été donné par M. Dumas, parce qu'il supposait qu'elles renferment un radical particulier, l'amide $Ad = H^4N^2$. Ainsi, pour lui, l'oxamide était une combinaison d'oxyde de carbone et d'amide qu'il représentait par $C^2O^2 + H^4N^2$ ou bien par C^2O^2Ad.

Mais ce serait avoir une fausse idée de la théorie des amides si on la faisait consister dans la présence de l'amide, de l'imide ou d'un autre radical. La théorie de M. Dumas a une tout autre portée. Si nous négligeons son côté hypothétique, elle signifie: 1° que les amides sont des combinaisons formées par un acide et l'ammoniaque, avec élimination d'eau; 2° que ces amides ne sont pas des sels, et que les réactifs n'y décèlent les caractères ni de l'acide, ni de l'alcaloïde qui ont servi à les former; 3° que néanmoins, sous certaines influences, elles peuvent régénérer l'acide et l'ammoniaque; 4° qu'elles ont une composition telle, qu'on

peut la représenter par celle de l'acide anhydre, moins 1 équivalent d'oxygène plus 1 équivalent d'amide.

Exemples.

Oxamide..... C^2O^2Ad;
Acétamide..... $C^4H^6O^2Ad$;
Benzamide..... $C^{14}H^{10}O^2Ad$.

Mais il est nécessaire d'établir plusieurs genres d'amides suivant qu'elles sont produites par les acides mono, bi, tri ou quadribasiques; je distinguerai donc :

1°. Les amides.... $A' + H^3N - Aq$;
2°. Les diamides... $A'' + 2H^3N - 2Aq$;
3°. Les triamides.. $A''' + 3H^3N - 3Aq$;
4°. Les tétramides.. $''A'' + 4H^3N - 4Aq$.

Il existe un grand nombre d'autres combinaisons qui ne peuvent plus se représenter par les équations précédentes : telles sont, par exemple, les *imides* ou *nitryles*. On considère ordinairement ceux-ci comme des cyanures.

Ainsi la formi-imide serait du cyanure hydrique.. $CN + H$;
l'acétimide serait du cyanure méthylique... $CN + CH^3$;
la propionimide serait du cyanure éthylique. $CN + C^2H^5$.
Etc...

Mais comme les imides peuvent s'obtenir avec les acides et l'ammoniaque, et qu'elles peuvent régénérer l'un et l'autre, tandis qu'elles ne régénèrent ni l'acide cyanhydrique, ni les alcools méthylique, éthylique, etc., je les considérerai tout simplement comme des sels monobasiques d'ammonium, moins 2 atomes d'eau.

Parmi les combinaisons qui ont le plus embarrassé les chimistes, il faut citer celles qui proviennent de l'union des anhydrides avec l'ammoniaque, sans qu'il y ait d'eau éliminée, comme le sulfammon, le carbammon, le chloranilam, le chloranilammon, etc.

Le sulfammon a été considéré, par quelques chimistes, comme de la sulfamide hydratée $= SO^2, H^4N^2 + H^2O$; par d'autres, comme de l'acide sulfurique, dont 1 atome d'oxygène serait remplacé par son équivalent d'amide SO^3 Ad H^2. Enfin on le regarde assez généralement comme un sulfate anhydre d'ammoniaque. Cette dernière manière de voir pèche contre la logique, car, d'après toutes les définitions, un sulfate est un corps qui renferme SO^4 ou $SO^3 + O$, etc. Le sulfammon pourrait donc être une combinaison d'anhydride et d'ammoniaque; mais ce ne serait pas un sulfate.

En tous cas, je rejette ces différentes manières de voir, parce que j'ai constaté que, dans toutes ces combinaisons, une partie seulement de l'ammoniaque s'y trouve dissimulée comme dans les amides, tandis que l'autre partie, précipitable par le bichlorure platinique, y joue le même rôle que dans les sels d'ammonium. Ce sont donc des sels d'ammonium, et, par conséquent, on doit pouvoir en extraire l'acide avec lequel l'ammonium est combiné.

Ainsi, suivant moi:

Le sulfammon serait une combinaison d'acide sulfamique...	SO^2H^3N	et d'ammoniaque;
Le carbammon serait une combinaison d'acide carbamique.	CO^2H^3N	et d'ammoniaque;
Le carbammon sulfuré serait une combinaison d'acide sulfocarbonique.....	CS^2H^3N	et d'ammoniaque;
L'oxammon sulfuré serait une combin. d'acide oxamique..	$C^2O^2H^3N$	et d'ammoniaque (*);
Le phtalammon sulf. serait une combin. d'acide phtalamique.	$C^8O^2H^7N$	et d'ammoniaque.

Etc.

(*) Il est à remarquer que M. Balard avait déjà obtenu l'acide oxamique; mais, comme cet acide ne s'obtient pas à l'aide de l'anhydride oxalique et de l'ammoniaque, M. Balard n'a point songé à généraliser le fait remarquable qu'il venait d'observer.

Or, l'expérience est venue confirmer d'une manière complète ma manière de voir.

Ainsi, à l'acide oxamique découvert par M. Balard, j'ai ajouté les acides phtalamique, camphoramique, etc.; c'est à ces corps que j'ai donné le nom d'*acides amidés*. On peut donner une idée exacte de leur composition en disant que ce sont des sels bibasiques acides d'ammonium, moins 1 atome d'eau :

Acide sulfamique .. $SO^4\,Am\,H - Aq = SO^4\,H^2 + H^3\,N - Aq$;
Acide oxamique.... $C^2O^4\,Am\,H - Aq = C^2O^4\,H^2 + H^3\,N - Aq$.

Il existe, ou il pent exister d'autres acides amidés avec les formules suivantes :

Triacides amidés.... $\dddot{A} + 2\,H^3\,N - Aq$;

Tétracides amidés... $\ddot{A} + H^3\,N - Aq$;

et d'autres formes encore.

Ainsi, selon moi, le sulfammon de M. Jacquelain serait un disulfamate d'ammonium $= S^2\,O^6\,NH\,Am^2$; le sulfammon déliquescent de M. Rose serait le même sel, mais hydraté,

$S^2\,O^6\,NH\,Am^2 + Aq$ (ou 2 Aq à revoir).

Les ammons peuvent être considérés comme des sels neutres d'ammonium, moins 1 atome d'eau :

Sulfammon..... $SO^4\,Am^2 - Aq$;
Carbammon... .. $CO^3\,Am^2 - Aq$.

Il est inutile d'ajouter que les acides amidés peuvent donner des sels métalliques :

Acide oxamique..... $C^2\,O^4\,NH^2, H$;
Oxamates..... $C^2\,O^4\,NH^2, M$;
Acide sulfocarbamique. $CS^2\,NH^2, H$;
Sulfocarbamates..... $CS^2\,NH^2, M$.

Aux divisions précédentes j'ai ajouté celle des di-imides, que l'on peut considérer comme des acides amidés, moins 1 atome d'eau, ou comme des sels acides bibasiques, moins 2 atomes d'eau:

La phtalimide... $C^8 O^4 H^5$, Am H — 2 Aq;
La camphorimide $C^{10} O^4 H^{14}$, Am H — 2 Aq.

Je laisse de côté, pour un moment, plusieurs autres combinaisons de ce genre, et, en terminant ce chapitre, je ferai seulement remarquer :

1°. Que la composition de tous ces corps peut se représenter par un sel d'ammonium, moins de l'eau;

2°. Que dans tous, les propriétés de l'acide employé sont dissimulées, et qu'il en est de même de celle de l'ammoniaque, excepté dans les ammons, où une partie seulement de cet alcaloïde est dissimulée;

3°. Que tous ces corps, comme les amides, peuvent, en absorbant de l'eau, régénérer les acides et l'ammoniaque qui ont servi à les préparer. Tous appartiennent donc à la classe des corps copulés.

Il est inutile de dire que l'aniline et les autres alcaloïdes se comportent comme l'ammoniaque, en donnant pour des équations semblables, des produits analogues.

Ainsi la formi-amide anilique..... F + An — Aq;
l'oxamide anilique ..... Ox + 2 An — 2 Aq;
l'acide oxanilique..... Ox + An — Aq;
le camphoranil (ou di-imide)..... C + An — 2 Aq.

C'est l'existence de ces nouveaux composés qui m'a fait rejeter les formules rationnelles qui renferment l'amide, l'imide ou d'autres radicaux; car il aurait fallu imaginer deux ou trois nouveaux radicaux pour chaque amide, imide, etc., de l'aniline, de la méthylamine et des autres alcaloïdes.

ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR LES SUBSTANCES ORGANIQUES NEUTRES.

L'ammoniaque exerce son action, non-seulement sur les acides, mais encore sur certaines matières organiques neutres, en éliminant de l'eau, et en formant par conséquent des composés qui ne sont pas sans analogie avec les corps copulés; aussi la plupart d'entre eux sont-ils capables de se dédoubler, comme ces derniers, en absorbant de l'eau. Si tous ne peuvent pas subir ce dédoublement, sous l'influence des acides et des bases, la raison en est très-simple. On l'a vu plus haut, pour moi, l'aniline est un corps copulé, c'est la phénolamide; si on la met en présence des acides, ceux-ci, au lieu de la dédoubler pour s'unir à l'ammoniaque, se combineront simplement avec elle; et si on la traite par les alcalis, ceux-ci n'auront également aucune tendance à opérer le dédoublement, puisque le phénol est une substance neutre.

Les acides monobasiques, comme nous le verrons tout à l'heure, ne forment d'amide, imide, etc., qu'avec un seul équivalent d'ammoniaque, car les amides de la forme

$$2\,\dot{A} + H^3N - x\,Aq$$

et

$$A' + 2\,H^3N - x\,Aq$$

sont suspectes.

Nous verrons également qu'il n'y a pas, pour les acides bibasiques, d'amides de la forme :

$$\ddot{A} + 3\,H^3N - x\,Aq,$$
$$A'' + 4\,H^3N - x\,Aq;$$
Etc.

Eh bien, les corps neutres, ceux qui n'ont pas de capacité de saturation, ou dans lesquels on pourrait à peine soupçonner que cette capacité est égale à l'unité, sont suscepti-

bles de se copuler, en proportions très-diverses, avec l'ammoniaque. Ainsi, l'essence d'amandes amères donne les combinaisons suivantes :

Benzolanilide.....	Ess + H^3N — Aq (*);
Dibenzalimide.....	2 Ess + H^3N — Aq;
Thiobenzaldine.....	3 Ess + H^3N — Aq (**);
Hydrobenzamide.....	3 Ess + 2 H^3N — 3 Aq;
Hydrobenzam. quadri-uréique.	3 Ess + 4 urée — 3 Aq.

Le benzile, la benzoïne, l'isatine, etc., neutres donnent également des amides les plus diverses.

C'est parmi ces composés que se trouvent probablement la plupart des alcaloïdes.

Ainsi, l'ammoniaque donne :

Avec l'hydrure de benzoïle, de l'amarine;
l'hydrure de benzoïle nitré, de l'amarine nitrée;
le furfurol, de la furfurine;
l'aldéhyde sulfurée, de la thialdine.

Je pense que les amides de la forme A + B — Aq, qu'on obtiendra avec les aldéhydes et les alcools, seront alcalines. On devra avoir, soit directement, soit indirectement :

Aniline.....	C^6H^6O + H^3N — Aq;
	l'hénaldéhyde.
Base des sels de cacodyle.	C^2H^4O + H^3As — Aq;
	Aldéhyde.
Méthylamine.	CH^4O + H^3N — Aq;
	Méthol.
Éthylamine.....	C^2H^6O + H^3N — Aq.
	Alcool.

L'amarine, la furfurine, la thialdine, la stibéthine (***),

(*) Dans ce cas, ce n'est pas l'ammoniaque, mais l'aniline qui forme cette combinaison. Peu importe pour ce que je veux démontrer.

(**) Il faut remplacer tout l'oxygène par du soufre dans cette équation.

(***) Je donne ce nom à la base ou à l'ammoniaque des sels de stibéthyle.

paraissent être des alcaloïdes à radicaux composés et aldéhydiques.

Ainsi, l'amarine..... $3C^7H^6O + 2H^3N - 3Aq$;
Aldéhyde benzoïque.

la furfurine..... $3C^5H^4O^2 + 2H^3N - 3Aq$;
Aldéhyde furfurique.

la thialdine..... $3C^2H^4S + H^3N -$ Aq sulf.;
Aldéhyde sulfurée.

la stibéthine..... $\left\{\begin{matrix} C^2H^4O \\ 2C^2H^4 \end{matrix}\right\} + H^3Sb -$ Aq.

ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR LES CHLORIDES, CYANIDES, ETC.

Le chlore, le brome, l'iode, le fluor et le cyanogène ont toujours été considérés comme les équivalents (d'après la fonction) de l'oxygène. Aussi dit-on que le chlorure de potassium correspond à l'oxyde, le perchlorure de fer au peroxyde, le chloride phosphorique à l'anhydride, etc.

C'est encore à cause de cette équivalence que l'on a comparé les oxysels et les sulfosels aux chlorosels, et que l'on a mis, dans une même catégorie, les combinaisons des anhydrides et des chlorides avec l'ammoniaque.

J'ai fait voir, dans un des chapitres précédents, de quelle nature sont les combinaisons ammoniacales avec les anhydrides; je vais maintenant démontrer que les combinaisons des chlorides sont d'une toute autre nature, et fournir par conséquent une nouvelle preuve que l'oxygène et le soufre ne sont point les équivalents du chlore et du brome. Je considérai d'abord les combinaisons des chlorides avec l'ammoniaque comme des sels chloramidés. Ainsi, le chloride de titane devait former, avec 1 atome d'ammoniaque, de l'acide chlorotitanamique $= Cl^2 Ti NH^2$; puis, avec un second atome, du chlorotitanamate d'ammonium $= C^2 Ti N H^2 Am$. L'expérience semblait venir à l'appui de ma manière de voir, puisque le bichlorure platinique

ne précipite, de ces composés, qu'une partie de l'ammoniaque.

Cependant je ne tardai pas à abandonner cette opinion, et, pour me rendre compte du fait précédent et d'autres propriétés de ces combinaisons, je fus conduit à ne considérer toutes celles-ci, au nombre de quarante ou cinquante, que comme des mélanges de chlorure, bromure, iodure, fluorure, cyanure d'ammonium, avec de nouvelles amides, chloramides, bromamides, etc. On devait avoir, par exemple, avec le chloride RCl^3 et l'ammoniaque :

$$RCl^3 + H^3N - HCl = RCl^2, H^2N,$$
$$RCl^3 + H^3N - 2HCl = RCl, HN,$$
$$RCl^3 + H^3N - 3HCl = R, N,$$
$$RCl^3 + 2H^3N - 2HCl = RCl, H^4N^2,$$
Etc.

L'acide chlorique, au lieu de se dégager, devait se combiner à l'ammoniaque; de là un mélange de sel ammoniac et de chloramide, ayant l'apparence d'une simple combinaison du chloride avec l'ammoniaque.

L'expérience est venue confirmer, d'une manière complète, ma manière de voir. Ainsi l'on a avec

Le chloride arsénieux. $AsCl^3 + H^3N - 2ClH = AsClNH$;
Ou, pour le mélange.. $AsCl^3 + 3H^3N - 2ClAm = AsClNH$;
Le chlorure de cyanog. $CnCl + H^3N - ClH = CN^2H^2$;
Le chloride phosphoriq. $PCl^5 + H^3N - 3ClH = PCl^2N$.

Ces chloramides $AsClNH$, PCl^2N, etc., doivent aussi être considérées comme des corps copulés qui ont éliminé, non de l'eau, mais de l'acide chlorhydrique, et qui, en absorbant de l'eau, régénèrent, non le chloride et l'ammoniaque, mais un composé correspondant au chloride et à l'ammoniaque.

Ainsi, le chloride phosphoreux ammoniacal élimine ClH et donne, avec l'eau, de l'acide phosphoreux;

Le chloride phosphorique ammoniacal élimine ClH et donne, avec l'eau, de l'acide phosphorique.

Plusieurs chlorides se transforment en amides non chlorées qui sont identiques à celles qu'on obtient, ou que l'on pourrait obtenir avec les oxysels d'ammonium. Ainsi, le chlorure de benzoïle donne de la benzamide, et le chloride phosphorique se transforme en phosphamide.

Il serait impossible aujourd'hui d'indiquer quels sont les rapports qui existent entre les propriétés des chloramides et les équations de leur formation. Pour parvenir à les découvrir, il faudrait partager d'abord les chlorides en chlorides mono, bi et tribasiques; puis, suivant la quantité d'ammoniaque absorbée et d'acide chlorhydrique éliminée, on établirait les catégories suivantes :

Chlorides monobasiques.

Chlorides.. .. + H^3N — 1, 2, 3..... HCl.

Chlorides bibasiques.

Chlorides..... + H^3N — 1, 2, 3..... HCl;
+ 2 H^3N — 1, 2, 3..... HCl.

Chlorides tribasiques.

Chlorides..... + H^3N — 1, 2, 3..... HCl;
+ 2 H^3N — 1, 2, 3 ... HCl;
+ 3 H^3N — 1, 2, 3..... HCl.

Toutes ces chloramides doivent donner, soit avec l'eau, soit avec les bases, l'alcool, l'ammoniaque, la chaleur, etc., une foule de composés intéressants et de réactions inattendues.

Ainsi, la chlorocyanilide, par la chaleur seule, forme de nouveaux corps; la chlorophosphamide, avec les bases, peut se transformer en acides pyrophosphamique et pyrophosphodiamique; la chlorarsénimide donne d'abord, avec l'eau, un chloro-arsénite d'ammonium, puis de l'acide arsénieux, etc.

Le chlorure de soufre se comporte autrement que les autres chlorides, par la raison toute simple qu'il n'y a pas d'acide oxygéné correspondant. Il devrait donner $3\,Cl^2\,S + H^6\,N^2 = 3\,Cl^2\,H^2 + S^3\,N^2$. Mais $S^3\,N^2$ se décompose en sulfure d'azote $S^2\,N^2$ et en soufre; de sorte que le chlorure de soufre ammoniacal est au moins un triple mélange de chlorure d'ammonium, de soufre et de sulfure d'azote.

Suivant M. Rose, le chloride stannique et l'ammoniaque donneraient une combinaison, et non un mélange, soluble dans l'eau et susceptible de se sublimer sans décomposition. Il serait très-important de vérifier ce fait; cependant je dois faire observer qu'il me paraît suspect, parce que M. Rose trouve dans le produit primitif 10,9 d'ammoniaque, et 13,3 dans le produit sublimé. De plus, l'un et l'autre auraient pour formule

$$Cl^4\,Sn + H^6\,N^2,$$

tandis que, d'après MM. Persoz et Grouvelle, le produit non sublimé renfermerait $Cl^4\,Sn + 2\,H^6\,N^2$.

Cependant le chloride stannique pouvant être considéré tout aussi bien comme un chlorure que comme un chloride, on pourrait admettre que la combinaison de MM. Persoz et Grouvelle est un chlorure d'ammonium stannicé $= Cl + \frac{Sn}{H^3}N$, et que la combinaison de M. Rose est un chlorure double de stannicum et d'ammonium stannicé $= (Cl, Sn) + \left(Cl, \frac{Sn}{H^3}N\right)$.

On sait d'ailleurs que le chloride stannique donne la combinaison suivante avec le chlorure d'ammonium:

$$2\,(Cl, Sn) + (Cl, H^4\,N).$$

TROISIÈME SECTION.

RAPPORTS QUI EXISTENT ENTRE LES ÉQUATIONS ET LES PROPRIÉTÉS DES DIAMÉRIDES.

Nous venons d'examiner les produits qui proviennent de l'action des acides, des chlorides, de l'ammoniaque, etc., sur les substances organiques. Considérons-les maintenant d'une manière générale, afin de voir s'il existe quelques rapports entre les équations de leur formation et leurs propriétés.

Un seul et même corps peut s'obtenir par plusieurs procédés différents. Si donc nous voulions comparer les propriétés et le mode de préparation de deux corps, et si nous prenions, au hasard, une de leurs équations, nous ne parviendrions à faire aucun rapprochement entre celles-ci et les propriétés de ces deux corps. Ainsi les nitryles benzoïque et acétique s'obtiennent de la manière suivante :

$$C^7 H^6 O^2 + H^3 N - 2\,Aq = \text{nitryle benzoïque},$$
$$C^3 NH + C^2 H^6 O - Aq = \text{nitryle acétique};$$

et malgré les analogies qui lient ces deux nitryles, nous n'en saisissons aucune dans leur mode de préparation. Mais il n'en sera plus de même si, à l'équation du nitryle acétique, nous substituons celle-ci :

$$C^3 H^4 O^2 + H^3 N - 2\,Aq.$$

On voit donc qu'il est nécessaire de faire un choix dans les équations. Je prends toujours celles qui se rapportent aux acides et à l'ammoniaque, l'aniline, etc., s'il s'agit d'amides, d'anilides, etc.; celles qui se rapportent aux acides et aux alcools méthylique, éthylique, etc., s'il s'agit d'éthers. Une équation présente-t-elle de l'hydrogène sulfuré, de l'acide chlorhydrique par exemple; je la transforme, lorsque cela est possible, en équation qui renferme de l'eau.

Ainsi, si je voulais comparer la formation de la benzamide à celle de l'éther benzoïque, je n'écrirais pas les équations de la manière suivante :

Chlor. de benz. $C^7 H^4 Cl O + H^3 N - Cl H$ = benzamide,
Ac. benzoïque. $C^7 H^6 O^2 + C^7 H^6 O - H^2 O$ = éther benzoïque ;

je transformerais la première en celle-ci :

$$C^7 H^6 O^2 + H^3 N - H^2 O = \text{benzamide},$$

quand même cette amide ne pourrait s'obtenir par le dernier procédé.

Si j'avais à comparer la thialdine avec un autre corps, je n'écrirais pas sa préparation de cette manière :

$$3\,C^2 H^4 O + 2\,H^2 S + H^3 N - 3\,H^2 O = \text{thialdine},$$

je commencerais d'abord par opérer la substitution du soufre à l'oxygène et j'écrirais

$$1^\circ.\quad \begin{cases} C^2 H^4 O + H^2 S = \\ C^2 H^4 S + H^2 O ; \end{cases}$$

puis je donnerais la réaction

$$2^\circ.\quad 3\,C^2 H^4 S + H^3 N - H^2 S = \text{thialdine},$$

que je transformerais même en celle-ci :

$$3\,C^2 H^4 O + H^3 N - Aq = \text{aldine inconnue}.$$

Je pourrais alors, en comparant à l'amarine et à la benzolimide par exemple, voir en quoi les équations de ces corps se ressemblent ou diffèrent :

$3\,C^7 H^6 O + 2\,H^3 N - 3\,Aq$ = amarine ;
$2\,C^7 H^6 O + H^3 N - Aq$ = benzolimide ;
$3\,C^2 H^4 O + H^3 N - Aq$ = aldine.

Cela posé, essayons d'abord d'établir une classification parmi tous les produits que nous avons à examiner. Nous pourrions partager tous les corps composés, tant de la chimie minérale que de la chimie organique, en deux grandes classes comprenant :

La première, les combinaisons simples;

La deuxième, les combinaisons copulées et celles qui s'obtiennent avec dégagement d'acide chlorhydrique.

Dans la première se trouveraient les acides, les sels, même ceux d'ammonium, l'acide formiobenzoïlique, etc. Cependant ce dernier n'est pas sans analogie avec les corps copulés de la deuxième classe : en effet, ce qui nous frappe dans ceux-ci, dans les éthers par exemple, c'est de voir que les propriétés des corps qui ont servi à les former y sont dissimulées; c'est qu'ils ne se prêtent plus à la double décomposition saline ordinaire; c'est d'être, néanmoins, susceptibles de se scinder en deux ou un plus grand nombre de produits qui sont précisément ceux qui ont servi à les former. Sous ce rapport, l'acide formiobenzoïlique est un véritable corps copulé. Mais pour ne pas jeter de confusion dans les noms et les définitions, je considérerai d'abord tous les sels métalliques, les sels d'ammonium, d'aniline, etc., comme des variétés de leur acide, à côté duquel je les placerai; puis je partagerai tous les corps composés en deux grandes classes comprenant :

Les aplônes, c'est-à-dire les combinaisons simples, et

Les diamérônes, c'est-à-dire les combinaisons complexes ou *divisibles* (1).

Dans les aplônes viennent se ranger l'oxyde de carbone, l'ammoniaque, les acides nitrique, chlorhydrique, formique, acétique, etc., leurs sels, la plupart des carbures d'hydrogène, les halydes, les aldéhydes, etc.

Dans les diamérônes nous trouvons tous les corps qui se forment par l'action des aplônes les unes sur les autres, *avec* ou *sans* élimination d'eau ou d'acide chlorhydrique, corps qui ne se prêtent pas à la double décomposition saline ordinaire, et qui se comportent comme s'ils étaient formés

(1) Je ne crois pas nécessaire d'entrer dans de plus grands détails sur ces définitions. Certainement l'acide sulfurique (aplône) est divisible. Mais il s'agit ici d'une divisibilité relative; ainsi la sulfanilide est une diamérône.

de deux ou d'un plus grand nombre de groupes susceptibles d'être séparés les uns des autres.

Je divise les diamérônes en

Diamérônes A, qui se forment avec élimination d'eau, d'acides sulfhydrique (1), chlorhydrique; et en

Diamérônes B, obtenues sans élimination.

Je laisserai de côté ces dernières qui renferment des corps dans le genre de l'acide formiobenzoïlique

$$= C H^2 O^2 + C^7 H^6 O;$$

du cacodyle composé, comme je l'ai démontré, de deux groupes identiques Kk Kk et susceptible de division sous l'influence du chlore qui donne 2 Cl Kk;
du stilbène, qui renferme peut-être 2 $C^7 H^6$;
de la métaldéhyde = 3 $C^2 H^4 O$;
de la quinone verte = $C^6 H^4 O^2 + C^6 H^6 O^2$; etc.

Les diamérônes A se partagent naturellement en *hydrodiamérides* produites avec élimination de $H^2 O$, $H^2 S$, $H^2 Te$, $H^2 Se$, et en *halodiamérides* produites avec élimination de HCl, HB, HI, HFl.

Je ne reviendrai pas sur les halodiamérides; ce que j'en ai dit plus haut suffit. Je ferai seulement remarquer que toutes les halodiamérides, dont une des équations pourra se rapporter à une équation d'hydrodiaméride, devront être classées dans ces dernières. Ainsi la phosphamide, qui s'obtient par le chlorure de phosphore et l'ammoniaque avec élimination d'acide chlorhydrique, devra être considérée

---

(1) Un corps qui se forme avec dégagement d'acide sulfhydrique n'est pas nécessairement un corps copulé : ainsi l'hydrure de benzoïle donne, avec l'acide sulfhydrique, cette réaction : $\left\{ \begin{matrix} C^7 H^6 O + H^2 S = \\ C^7 H^6 S + H^2 O \end{matrix} \right\}$. Dans ce cas, ce n'est qu'une simple substitution de l'oxygène par le soufre. De même, lorsque l'acide sulfurique et le sel marin s'unissant, dégagent de l'acide chlorhydrique, il ne s'opère qu'une substitution du sodium à l'hydrogène. Mais le lecteur bénévole me permettra de passer rapidement sur les explications de ce genre.

comme du phosphate d'ammonium moins de l'eau, et, par conséquent, placée dans les hydrodiamérides.

Les hydrodiamérides doivent comprendre, à peu près, ce que l'on nomme les corps copulés proprement dits. Cependant j'y range encore l'aniline, l'hydrobenzamide, l'amarine, la quinonamide, la thialdine, etc., c'est-à-dire des composés qui s'obtiennent par la réaction de corps *neutres* ou *alcalins* les uns sur les autres. J'y range même toutes les combinaisons azotées, excepté les primitives qui sont les acides nitreux, nitrique et l'ammoniaque (1); car, suivant moi, toute substance azotée renferme soit un résidu nitreux ou nitrique (les produits artificiels comme l'acide fulminique, la nitrobenzide, l'azotobenzide, l'éther nitreux), soit un résidu ammonique (l'acide cyanique, les alcaloïdes, les amides).

En ayant égard aux fonctions et à l'origine des hydrodiamérides, on peut y établir les divisions suivantes :

I.	Alcalines obtenues par.....	B sur B A sur B	(*)	*Diamérines*.
II.	Neutres obtenues par.....	A sur B	DIAMÉRIDES	*Diaméramides*.
	Acides obtenues par 2 A ou par.	A sur B		Diaméracides.
III.	Neutres obtenues par 2 A ou par	B sur B		Diamérées.

Laissant de côté les diamérées, comme trop peu connues, je dresse un grand cadre que je partage en 16 casiers, et chacun de ceux-ci en 4 cases, ou en tout, 64 cases. Je mets, dans chacune de celles-ci, tous les corps qui se forment en vertu d'équations semblables, l'une de celle-ci, prise comme type, devant servir d'étiquette.

---

(1) Le protoxyde et le deutoxyde d'azote, les acides nitreux, nitrique et hyponitrique anhydres sont des diamérônes. Le protoxyde est la nitrimide à résidu nitrique et ammonique, ON, N. J'ai fait voir que le deutoxyde, $N^2O^2 = Y^2$, se divise en deux dans les substitutions, et qu'il en est de même de l'acide hyponitrique, $N^2O^4 = X^2$. Quant aux acides nitrique et nitreux anhydres, ils sont, comme tous les acides anhydres monobasiques, divisibles en deux parties égales sous l'influence de l'eau.

(*) A représente un acide, B une matière non acide.

Seize cases sont consacrées aux acides monobasiques = A′;
Seize cases sont consacrées aux acides bibasiques... = A″;
Seize cases sont consacrées aux acides tribasiques... = A‴;
Seize cases sont consacrées aux acides quadribasiques = A⁗.

Je place dans un casier supplémentaire les diaméracides qui se forment par l'action de deux acides l'un sur l'autre.

Je ne chercherai que ce qui peut arriver lorsque, dans la formation d'une diaméride, il se sépare de 1 à 4 atomes d'eau et qu'on emploie de 1 à 4 atomes de matière neutre ou alcaline. On ne connaît d'ailleurs que deux ou trois équations dans lesquelles figurent plus de 4 Aq ou de 4 B.

Un seul coup d'œil jeté sur le tableau suivant suffira pour comprendre sa division, sans qu'aucune explication soit nécessaire. Les chiffres isolés affectés du signe — représentent le nombre d'atomes d'eau éliminée, et les chiffres précédés du signe = indiquent la capacité de saturation des diamérides.

Il s'agit maintenant d'assigner des noms aux 64 genres de diamérides. Représentons les chiffres 1, 2, 3 et 4 par les voyelles a, e, i et o, et, négligeant l'acide pour un instant, désignons

Le cas	B — Aq	par	aa;
Le cas	B — 2 Aq	par	ae;
Le cas	B — 3 Aq	par	ai;
Le cas	B — 4 Aq	par	ao;
Le cas	2 B — Aq	par	ea;
Le cas	3 B — Aq	par	ia;
Le cas	4 B — 4 Aq	par	oo;

et ainsi de suite, la première voyelle se rapportant à la matière organique, et la seconde à l'eau éliminée.

Pour l'euphonie, ajoutons à ces doubles voyelles des consonnes et des terminaisons arbitraires; alors nous appellerons :

Anams ou anamides, les composés.. $A' + B - Aq$;
Alèses ou alésides, les composés. .. $A' + B - 2Aq$;
Aziles ou azilides, les composés.... $A' + B - 3Aq$;
Anoses ou anosides, les composés.. $A' + B - 4Aq$;

et ainsi de suite.

Pour distinguer les uns des autres les genres dans lesquels l'acide varie de A' à A''', nous dirons:

Anamides..... $A' + B - Aq$;
Dianamides..... $A'' + B - Aq$;
Trianamides ..... $A''' + B - Aq$;
Tétranamides..... $A'''' + B - Aq$;
Émonides..... $A' + B^2 - Aq^4$;
Diémonides..... $A'' + B^2 - Aq^4$;
Triémonides..... $A''' + B^2 - Aq^4$;
Tétrémonides..... $A'''' + B^2 - Aq^4$.

S'agit-il maintenant de désigner les espèces; prenons d'abord les combinaisons de l'ammoniaque, qui serviront de type; nous dirons:

Acétalèse..... $A' + B - Aq^2$;
Sulfalèse..... $A'' + B - Aq^2$;
Phosphalèse..... $A''' + B - Aq^2$;
Pyrophosphalèse.. $A'''' + B - Aq^2$.

Enfin, faisons varier B, en remplaçant l'ammoniaque par le méthol, l'alcool ou le phène. Nous dirons:

Acétanamide étholique.... $A' + B - Aq$;
Formialèse métholique.... $A' + B - Aq^2$;
Sulfénélide phénique..... $A'' + B^2 - Aq^2$.

Établissons deux exceptions:

1°. Pour conserver un nom consacré par l'usage, nous donnerons aux composés suivants les noms

D'amides..... $A' + B - Aq =$ acétamide;
De diamides..... $A'' + B^2 - Aq^2 =$ sulfamide;
De triamides..... $A''' + B^3 - Aq^3 =$ phosphamide;
De tétramides... $A'''' + B^4 - Aq =$ silicamide.

2°. Nous désignerons les diaméracides par ces noms :

Acide sulfamique..... } Acide sulfométholique..... }	$A'' + B - Aq$;
Acide phosphamique.....	$A''' + B - Aq$;
Acide phosphodiamique.....	$A''' + B^2 - Aq^2$;
Acide pyrophosphamique.....	$A'''' + B - Aq$;
Acide pyrophosphodiamique.	$A'''' + B^2 - Aq^2$;
Acide pyrophosphotriamique.....	$A'''' + B^3 - Aq^3$.

Je vais maintenant passer en revue toutes les cases, et pour contrôler les résultats qui s'y trouvent consignés, j'admettrai, dans le cas où il n'y a séparation que d'*un* seul atome d'eau, que la capacité de saturation d'une diamé-ride est égale à la somme des capacités de saturation des corps employés, diminuée d'une unité.

En présence d'une telle règle, on doit me demander si elle est empirique, ou si elle est un résultat de l'observation. Cette question est d'autant plus naturelle que cette règle semble indiquer que la *nature* et la *quantité* de B sont sans influence sur la capacité de saturation de l'hydrodiaméride.

La chimie nous présente deux ordres de faits : les uns s'apprécient à l'aide de chiffres, de mesures, de balances; les autres ne se pèsent plus, ne se mesurent plus, on les estime.

S'agit-il, par exemple, de déterminer la capacité de saturation d'un acide; une balance suffit. Mais faut-il apprécier si un corps est un acide, un alcali, un sel, un alcool, un alliage même; alors des difficultés innombrables surgissent, et l'on arrive à se demander si un alcool, un alliage et un métal ne sont pas tous les trois des sels. C'est alors qu'il faut, je dirais volontiers de l'instinct ou le don de seconde vue pour se tirer d'embarras; mais avec de tels secours, on risque souvent de tomber dans l'erreur.

Dans la règle précédente, B, je le suppose, représente de l'ammoniaque. Celle-ci est-elle une base, est-elle un

acide? Dans ce dernier cas, à quoi est égale la capacité de saturation? Question absurde, dira-t-on. Et cependant l'ammoniaque n'est-elle pas susceptible d'échanger, comme les acides tribasiques, 1, 2 et 3 atomes d'hydrogène contre 1, 2 et 3 atomes de métal? Il y a plus: semblable à l'acide phosphorique, ne forme-t-elle pas avec l'alcool des éthers uni, bi et tri-alcooliques?

Les composés suivants ne sont-ils pas des sels:

SELS MONOBASIQUES.	SELS BIBASIQ.	SELS TRIBASIQUES.	
Chlorures.	Sulfures.	Phosphures.	Azotures.
ClH,	SH^2,	PH^3,	NH^3,
ClM.	SHM,	PH^2M,	NH^2M,
	SM^2.	PHM^2,	NHM^2,
		PM^3.	NM^3.

N'a-t-on pas les éthers correspondants:

$ClEt$.	$SHEt$,	PEt^3.	NH^2Et,
	SEt^2.		$NHEt^2$,
			NEt^3.

Je ne veux pas poursuivre ce parallèle, qui nous conduit à considérer l'ammoniaque comme un acide tribasique. Si alors nous l'introduisons comme telle dans notre règle de contrôle, nous aurons:

$$\underset{\text{Ac. acétiq.}}{A'} + \overset{\text{m}}{\text{Am}} - \underset{= \text{acétamide.}}{Aq} = 3;$$

c'est-à-dire que l'acétamide, qui est neutre, devrait être un acide tribasique.

Considérons au contraire, avec tout le monde, l'ammoniaque comme un corps dépourvu de capacité de saturation (métallique); alors, en l'introduisant comme telle, dans notre formule, nous aurons:

$$\underset{\text{Ac. aspartiq.}}{A'} + Am - \underset{= \text{asparamide.}}{Aq} = 0.$$

Cependant l'asparamide forme des sels avec le potassium, le calcium, le cuivre, le zinc, l'argent, etc.

Néanmoins personne ne verra une anomalie soit dans l'acétamine, soit dans l'asparamide.

Pourquoi cela? C'est que, tout en avouant que l'ammoniaque possède le caractère principal des acides (échange de l'hydrogène contre des métaux ou de l'éthyle), nous sommes persuadé que ce n'en est pas un, mais bien un alcaloïde, ce qu'il y a de plus différent d'un acide. Mais si l'on nous demandait, même dans ce cas extrême, d'exposer avec précision, sans laisser aucune ambiguïté et aucun sous-entendu dans les termes, les motifs de notre persuasion, nous serions peut-être plus embarrassé qu'on ne le pense; à moins de donner des définitions dans le genre de celle-ci: Les acides sont des corps qui rougissent la teinture de tournesol, les alcaloïdes sont des corps qui ramènent au bleu cette teinture rougie par les acides. Mais on sait où nous conduiraient de pareilles définitions.

Je ne suis entré dans cette discussion que pour faire voir que notre règle de contrôle diffère d'une formule mathématique, en ce sens que les termes de l'équation n'ont pas une valeur absolue, et que, par conséquent, nous serons obligé *d'apprécier* sans mesures et sans balance les résultats auxquels elle nous conduira.

Quant à l'origine de cette règle, c'est un des cas de la formule générale de M. Gerhardt, c'est le fruit de l'observation qui prouve que cette règle est vraie dans quatre-vingt-dix-sept ou quatre-vingt-dix-huit cas sur cent.

Revenons à notre casier: en y jetant un premier coup d'œil, on remarquera que, si l'on tire la diagonale ou plutôt l'escalier XY, toute la partie droite du casier est vide, tandis que l'autre est presque entièrement remplie. La quatrième rangée horizontale offre cependant beaucoup de vides; mais cela tient à ce que l'on ne connaît qu'un très-petit nombre d'acides quadribasiques et qu'on n'a jamais cherché à les transformer en hydrodiamérides. Les cases vides sont marquées d'un *.

Outre les 64 cases principales, se trouvent 4 bandes horizontales AA, BB, CC et DD. Elles renferment les sels

DIAMÉRIDES DES ACIDES MONOBASIQUES.

Examinons maintenant la première case, celle des *amides;* elle renferme les combinaisons des acides monobasiques $A' + B - Aq$, comme l'acétamide, la formiamide anilique, la formiamide métholique (formiate de méthyle), la nitramide alcoolique (éther nitrique), la nitramide phénénique (nitrobenzide), etc.

Certes, l'on sera étonné de me voir mettre, les uns à côté des autres, le nitrate d'éthyle $= N^2O^5 + OE^2$, l'acétamide $= C^4H^6O^2 + H^4N^2$, l'acétanilide $= C^4H^6O^2 + C^{12}H^{10}(H^4N^2)$, la nitrobenzide $N^2O^5 + OC^{12}H^{10}$, etc.

Je conviens que, à l'inspection de ces formules dualistiques, il doit être absurde de chercher à établir des rapprochements entre les corps qu'elles représentent. Comment, en effet, un nitrate d'oxyde d'éthyle serait-il analogue à une amide simple et à une amide copulée?

Mais la question est très-mal posée. Nous devons d'abord, sans nous préoccuper des théories, consulter l'expérience; et comme celle-ci nous répond que le nitrate d'éthyle et l'acétamide se ressemblent par leurs caractères principaux, et n'ont pas la plus légère analogie avec les sels, il faut retourner la question précédente et la poser ainsi : Pourquoi les chimistes (1), en voyant qu'il n'y a aucune analogie entre le nitrate d'éthyle et les nitrates, entre le sulfate d'éthyle et les sulfates, ont-ils établi des rapprochements hypothétiques entre les éthers et les sels; pourquoi ont-ils donné des formules semblables aux corps qui se ressemblent le moins?

Je ne veux pas anticiper sur une discussion qui reviendra

(1) Je n'ai pas besoin de dire qu'il faut en excepter M. Gerhardt, puisque c'est lui qui, le premier, a comparé les éthers aux amides. Cependant il semble revenir à une autre opinion, qui ne s'éloigne pas beaucoup de la théorie de l'éthyle.

plus loin; cependant je ne puis m'empêcher de témoigner mon étonnement, toutes les fois que je pense que les chimistes considèrent le sulfovinate de barium comme un sel double composé de sulfate de baryte insoluble et d'un éther sulfurique soluble dans l'alcool.

Je ne m'arrêterai pas sur les caractères généraux des amides; je ferai seulement remarquer que la nature de B nous porte naturellement à les partager : 1° en ALCALAMIDES, qui se sous-divisent en *amides* proprement dites, en *anilamides, quininamides, méthylaminamides, etc.*; 2° en ALCOOLAMIDES, qui se sous-divisent en *métholamides, étholamides, valérolamides, etc.;* 3° en HYDROCARBURAMIDES; 4° en ALDÉHYDAMIDES, etc. Pour le moment, je ne pousserai pas plus loin ces divisions et celles des autres diamérides. D'après les exemples que j'ai cités, chacun comprendra facilement la marche qu'il faut suivre à leur égard.

Voyons maintenant la capacité de saturation des amides. Elles sont neutres, conformément à notre règle, car celle-ci a été déduite précisément d'observations faites sur les amides. Cependant nous pourrons bien citer trois à quatre exceptions sur cent. C'est ici le cas d'estimer, d'interpréter les résultats, afin de voir à quoi tiennent ces exceptions, et si elles sont réelles ou apparentes.

L'huile essentielle de Gaultheria procumbens est un véritable éther du méthylène; elle se comporte comme tel avec les réactifs, et, de plus, on peut la reproduire artificiellement suivant l'équation

$$\underset{\text{Ac. salicyl.}}{A'} + \underset{\text{Méthol.}}{B} - Aq = \text{salicylate de méthyle},$$

qui donne à cet éther une capacité de saturation nulle.

Cependant l'expérience prouve qu'elle se combine avec toutes les bases pour former des sels qui portent le nom de gaulthériates. Faut-il voir ici une exception formelle; cette essence est-elle bien réellement un acide? Mais d'abord, je

viens de le dire, à part cette aptitude à former des sels, le salicylate de méthyle possède tous les caractères des éthers; de plus, il ne se combine pas avec l'ammoniaque, et il n'est pas capable de former, comme les acides, des éthers avec des alcools, et des amides avec l'ammoniaque. Si nous voulions le considérer comme un acide, nous glisserions sur la pente qui nous conduit à regarder l'ammoniaque comme un acide tribasique.

Le glycocol est un corps neutre qui se combine néanmoins avec les acides, les sels et les bases. Considéré comme corps neutre et dépourvu de capacité de saturation, il donne des anomalies dans ses amides. Ainsi, l'acide hippurique est de la benzamide glycolique qui doit être neutre d'après l'équation

$$A' + Gl - Aq = o.$$

Considérons-nous, au contraire, le glycocol comme un acide monobasique; alors il n'y a pas d'exception dans l'acide hippurique, mais elle reparaît à l'instant dans le glycocol même, qui est l'amide de l'acide glycolique et qui, comme telle, devrait être neutre. Les acides cholique et hyocholique monobasiques donnent lieu aux mêmes observations que l'acide hippurique, car ce sont, l'une de la cholésamide, et l'autre de l'hyocholésamide glycolique.

Le phénol ou *l'acide phénique* conduit aux mêmes conclusions. Est-ce un acide, est-ce un corps neutre? Suivant qu'on le considérera d'une façon ou de l'autre, il y aura une anomalie dans l'acide sulfophénique qui ne s'effacera que pour reparaître dans l'acide picrique.

En résumé, la *nature* de B exerce très-rarement une certaine influence sur la capacité de saturation; nous verrons plus loin s'il en est de même de sa *quantité*.

Les alésides (nitryles) $A' + B - 2\,Aq$ doivent être neutres d'après l'expérience générale qui nous prouve qu'un corps neutre ne devient jamais acide en perdant de l'eau, et qu'un

acide ne perd pas sa qualité en en absorbant. Or, les alésides sont des amides privées de 1 atome d'eau, donc elles doivent être neutres. Si elles étaient acides, en absorbant de l'eau, elles donneraient des amides ou des corps neutres, ce qui est impossible. En effet, toutes les alésides sont neutres, excepté cependant la formi-aléside, qui n'est autre chose que de l'acide cyanhydrique. Mais quel singulier acide!

Mis en présence de la potasse, il en reste séparé;

Combiné avec un cyanure neutre (ferreux ou ferrique), il donne un acide énergique qui sature complétement les bases;

Combiné à l'alcool et à l'esprit-de-bois, il donne des éthers qui ne régénèrent plus ni l'acide cyanhydrique, ni l'alcool ou l'esprit-de-bois; éthers qui ne sont autre chose que nos alésides.

Avec l'essence d'amandes amères, soit seul, soit avec l'ammoniaque, il se comporte de telle façon, qu'il faudrait plutôt considérer l'essence comme un acide, et lui comme un corps neutre. Il est une autre remarque importante à faire. En parcourant les diverses *séries* des composés organiques, on rencontrera quelques anomalies dans la plus simple de toutes, dans celle qui ne renferme qu'un seul atome de carbone. Dans les séries supérieures, le nombre des atomes étant plus ou moins grand, leur arrangement a une influence qui neutralise singulièrement celle de leur nature. Mais dans la première série, la matière doit souvent l'emporter sur l'ordre, et par conséquent exercer une grande influence sur les propriétés qui en découlent. Aussi est-ce là que l'on rencontre l'acide cyanhydrique, l'acide cyanique, le chloroforme CCl^3H qui, par leurs propriétés, ne sont pas tout à fait analogues aux termes correspondants des séries supérieures formés en vertu des mêmes équations.

Il faut noter que l'ammoniaque seule, jusqu'à présent, a donné des alésides (je ne dois pas oublier de citer la plus remarquable, la nitraléside ou le protoxyde d'azote); on n'en connaît aucune qui soit produite avec les alcools. Il

serait intéressant de voir si l'on ne pourrait pas en obtenir quelques-unes en traitant les éthers par l'acide phosphorique anhydre.

Sur les seize cases que nous avons consacrées aux acides monobasiques, deux seulement sont remplies; on peut y joindre le terme $A + B - O$, ou le sel d'ammonium de la bande horizontale AA, et l'on remarquera que les cases pleines sont précisément placées verticalement et au-dessous de ce terme. A quoi cela tient-il; est-ce un effet du hasard, ou ne peut-il exister aucune autre combinaison ? S'il était permis de porter un jugement dans une pareille circonstance, je dirais qu'il est impossible d'obtenir des diamérides avec $A' + B^2$, B^3 ou B^4, parce que les acides monosabiques ne se combinent qu'à un seul atome d'ammoniaque, et que les diamérides correspondent toujours aux sels ammoniacaux. De là vient que là où la case des sels d'ammonium est vide, les cases verticales et inféricures le sont également.

Il paraîtrait cependant qu'il en existe une de la forme $A' + B^2 - Aq^2$, c'est la pyromucamide biamidée. Mais il y a quelques observations à faire sur ce composé. D'abord on ne l'a pas obtenu avec l'acide pyromucique, mais en distillant du mucate d'ammoniaque; ensuite on ne sait pas encore si elle peut se transformer en acide pyromucique, sous l'influence des bases; par conséquent on ne sait pas si c'est réellement une espèce d'amide de l'acide pyromucique On pourrait encore demander si ce dernier est mono ou bibasique, quoique le dernier cas soit le moins probable. On le voit, la pyromucamide biamidée ne saurait être considérée comme une exception authentique.

Il y a beaucoup d'autres cas possibles que j'ai laissés en dehors du cadre, par exemple ceux dans lesquels on aurait :

$2A + B - Aq$, $- Aq^2$, $- Aq^3$, $- Aq^4$;
$2A' + B^2 - Aq$, $- Aq^2$, $- Aq^3$, $- Aq^4$;
$3A' +$ etc.;
$4A' +$ etc.

En ne dépassant pas le nombre 4, nous aurions un nouveau casier à 64 cases. Existe-t-il des combinaisons de ce genre?

Il y a un singulier acide qui donne des diamérides dans lesquelles A′ et Aq varient de 1 à 6 et se réduisent, néanmoins, aux six cas suivants, qui sont très-symétriques :

$$A' + B - Aq;$$
$$2A' + B - Aq^2;$$
$$3A' + B - Aq^3;$$
$$4A' + B - Aq^4;$$
$$5A' + B - Aq^5;$$
$$6A' + B - Aq^6.$$

L'acide qui donne toutes ces combinaisons est le nitrique. Mais si on se rappelle la manière dont nous avons envisagé les substitutions nitrées et nitrosées, on verra qu'il est plus convenable de placer la naphtaline nitrée, binitrée, trinitrée, etc., la mannite sexnitrée, à côté de la naphtaline et de la mannite, que parmi les diamérides, quoique certainement on puisse le faire sans blesser les analogies.

Quant à la capacité de saturation des composés nitrés, on a vu qu'elle est constamment égale à celle du corps dont ils dérivent : ainsi la benzine est neutre, les benzines nitrées sont neutres; l'acide benzoïque est monobasique, l'acide nitrée l'est également. Ces résultats sont d'accord avec la règle de contrôle.

Cependant il semble qu'il peut exister, avec l'acide nitrique, d'autres cas que ceux que je viens de citer, car on donne le suivant :

$$6A' + B - Aq^4;$$

c'est le ligneux sexnitrique, c'est la partie soluble dans l'éther. Le ligneux renferme $C^{12}H^{10}O^{10}$, et l'on sait que, sous diverses influences, il peut absorber H^4O^2 pour donner du glucose ou des isomères. Quand on le traite par l'acide nitrique, on obtient d'abord la xyloïdine de M. Pelouze $C^{12}H^{18}X^2O^{10}$, puis la xyloïdine de M. Braconnot

$C^{12} H^{16} X^4 O^{10}$. Si nous admettons que, à partir de ce moment, le ligneux absorbe $H^4 O^2$, alors il donnera, en continuant l'action de l'acide nitrique, du glucose sexnitré $C^{12} H^{18} X^6 O^{12}$.

En un mot, la réaction n'est pas $6 A' + B - Aq^4$, mais $6 A' + B - Aq^6$. Seulement, le ligneux sexnitrique, au lieu de laisser dégager les 6 atomes d'eau formés à ses dépens et à ceux de l'acide nitrique, en retient 2 atomes pour passer à l'état de glucose sexnitré ou d'un isomère.

Puisque nous rapportons tous les composés nitrés à leurs espèces normales, nous n'avons donc aucune diaméride monobasique en dehors de notre casier. Cependant on en cite une, c'est l'opiammon, dont la formule serait

$$2 A' + B - 2 Aq.$$

J'ai, ici, une réserve à faire; elle ne porte pas sur une interprétation, mais sur un fait : je demande si l'analyse de l'opiammon est exacte, ou mieux si ce corps n'est pas un mélange. Lorsqu'on chauffe l'acide opianique, il éprouve une modification isomérique, et devient insoluble dans l'eau et même dans la potasse. L'opiammon se fait en chauffant de l'opianate d'ammonium; de l'ammoniaque se dégage, et il reste une poudre insoluble qui est l'opiammon. Mais lorsque l'ammoniaque se dégage, il doit se former de l'acide opianique, et celui-ci, en se modifiant, sous l'influence de la chaleur, doit rester mêlé avec le véritable opiammon ou l'opianamide, dont la formule doit être

$$A' + B - Aq.$$

Cela est d'autant plus probable que, quand on traite l'opiammon par l'alcool, il se dépose un mélange d'acide opianique et, dit-on, d'opiammon; mais cela est impossible, car, ou l'opiammon est une combinaison pure, alors il peut se dédoubler en acide opianique et en opianamide, et

non en opiammon, ou bien c'est un mélange d'acide opianique modifié et d'opianamide se séparant, par la cristallisation, en acide opianique révivifié et en opianamide qu'on aura prise pour de l'opiammon. Enfin, ce qui contribue singulièrement à jeter du doute sur la formule de celui-ci, c'est que, quand on le traite par la potasse, il donne de l'acide opianique et un acide xanthopique non analysé.

En résumé, à part les combinaisons nitriques, il n'est pas prouvé d'une manière authentique qu'il existe d'autres diamérides à acides monobasiques, que celles qui se rapportent aux deux formules

$$A' + B - Aq \quad \text{et} \quad A' + B - Aq^2.$$

Diamérides des acides bibasiques.—Remarquons d'abord que la bande horizontale BB renferme deux sels d'ammonium $A'' + B$ et $A'' + B^2$. Puisque les diamérides doivent correspondre aux sels ammoniacaux, on conçoit pourquoi les cases qui ne sont pas au-dessous de ces sels restent vides.

Diaméracides proprement dits $A'' + B - 1$. — Tous ces corps sont acides et monobasiques, ce qui est conforme à la règle. L'ammoniaque, les alcaloïdes, les alcools, les carbures d'hydrogène, etc., donnent des acides de ce genre qui, comme toutes les hydrodiamérides, peuvent régénérer l'acide et la matière organique qui leur ont donné naissance. Cependant il est à noter que les diaméracides des carbures d'hydrogène, et même les autres diamérides de ces mêmes carbures, ne régénèrent la matière organique qu'avec la plus grande difficulté et en se détruisant en partie : ainsi, la nitronaphtaline et l'acide sulfonaphtalique ont besoin d'être très-fortement chauffés, en présence d'un hydrate alcalin, pour donner de la naphtaline.

Il est un fait sur lequel j'ai déjà appelé et j'appelle encore l'attention des chimistes, c'est que les diaméracides donnent toujours des sels solubles avec la baryte, le plomb et l'argent. Ils sont souvent si solubles, qu'on ne peut les isoler de

leurs dissolutions qu'en les précipitant par l'alcool absolu. Ainsi les sulfamates, les sulfocarbamates, les oxamates, les camphoramates, etc., les sulfovinates, sulfocarbovinates, oxalovinates, camphovinates, etc., les sulfobenzidates, sulfonaphtalates, etc., de baryte, de plomb et d'argent sont solubles. Il est des cas où cette solubilité est influencée par une cause évidente qui ne détruit nullement la généralité de la remarque que je viens de faire. Ainsi les sulfonaphtalates sont solubles; les sulfonaphtalates chlorés le sont moins; trichlorés, encore moins; enfin les quadrichlorés le sont fort peu, et à tel point, qu'une dissolution de chlorure de potassium est précipitée par les acides sulfonaphtaliques tri et quadrichlorés.

Les diaméracides forment un des groupes les plus naturels de la chimie; et cependant, si nous nous en rapportions aux formules dualistiques, nous les séparerions les uns des autres. Voici, en effet, comment on nous représente leur constitution :

Acide sulfovinique.... $(SO^3 + O\,Et^2) + (SO^3 + OH^2)$;
Acide sulfamique..... $(SO^3 + H^4N^2) + (SO^3 + H^2O)$;
Acide sulfobenzidique.. $S^2O^6(C^{12}H^{10}) + H^2O$.

Le premier serait une combinaison de sulfate d'éthyle et d'acide sulfurique; le second, une combinaison de sulfamide et d'acide sulfurique; enfin le troisième, une combinaison *copulée* d'acide hyposulfurique! Pourquoi alors les acides oxamique ou sulfamique donnent-ils des sels solubles avec la chaux? Le dualisme ne s'arrête pas devant si peu de chose : c'est parce que les acides sulfurique et oxalique qu'ils renferment sont *copulés*.

J'ai un mot à dire sur l'acide aspartique, ou l'acide malamique. On ne connaissait qu'un seul aspartate, celui d'argent, insoluble, qui faisait de l'acide aspartique un acide bibasique. J'ai pensé qu'il devait exister un autre aspartate soluble, et que celui-ci serait le véritable sel neutre. En effet, quand on mêle de l'aspartate d'ammo-

niaque avec du nitrate argentique, il ne se forme pas de précipité; mais si on y ajoute de l'alcool, on obtient un dépôt d'aspartate d'argent *neutre* et monobasique. Je dis neutre; car si à la dissolution aqueuse on ajoute un léger excès d'ammoniaque, il ne se précipite pas de l'aspartate bi-argentique, mais de l'oxyde brun d'argent. Seulement, par l'ébullition ou avec le temps, l'aspartate soluble et neutre est réduit par l'oxyde d'argent, comme le sont par l'oxyde d'antimoine les tartrates, à 200 degrés, et l'on obtient un sel à 2 atomes d'argent. Mais celui-ci n'indique pas plus la véritable capacité de saturation de l'acide aspartique, que les émétiques séchées à 200 degrés ne donnent celle de l'acide tartrique. Il est d'ailleurs à noter que les autres aspartates à 2 atomes de métaux ont une forte réaction alcaline, et sont ramenés à l'état neutre par l'acide carbonique.

Il existe un acide amidé, l'acide isamique, qui n'appartient pas à cette classe. Il correspond d'ailleurs à l'acide isatinique, qui est très-probablement lui-même une diamérides. La complication de ces corps est trop grande pour qu'il nous soit permis même de faire des rapprochements entre eux et les autres composés.

Combinaisons de la forme $A'' + B^2 - Aq.$ — Je dirai quelques mots sur les composés de ce genre, parce qu'ils vont nous fournir l'occasion d'examiner quelle est l'influence de la quantité de B sur la capacité de saturation des diamérides. Remarquons d'abord que les composés ne peuvent se former qu'à une condition, c'est que l'un des deux B soit un alcaloïde, l'autre B pouvant être soit un atome du même alcaloïde ou d'un alcaloïde différent, soit un atome d'alcool, d'aldéhyde, de carbure d'hydrogène, etc. On va en comprendre aisément la raison. Si nous ôtons un B de cette formule, il nous restera un acide amidé, anilidé, alcoolidé, etc. $= A'' + B - Aq.$ Puisque celui-ci est un acide monobasique, il pourra se combiner avec un

second B, mais à condition que ce second B soit un alcaloïde, et non un alcool ou un carbure d'hydrogène, puisque ces derniers ne se combinent pas avec les acides. On aura donc des sels comme les suivants :

		Acides.	
Sulfamate	d'ammonium....	$(A''+B-Aq)$	+ Amm;
	d'aniline.....	$(A''+B-Aq)$	+ An;
Sulfanilate de quinine.....		$(A''+B-Aq)$	+ Q;
Sulfovinate d'ammonium....		$(A''+B-Aq)$	+ Amm;
Sulfophénate d'ammonium...		$(A''+B-Aq)$	

dans lesquels le premier B est un alcaloïde, un alcool, un carbure d'hydrogène, tandis que le second B est nécessairement un alcaloïde.

Nous avons une remarque assez intéressante à faire ici. Prenons le cas où B^2 représente deux alcaloïdes différents; il est évident que l'on pourra obtenir, suivant la manière dont se fera la préparation, deux sels différents, mais isomères. Supposons que B et B′ soient de l'ammoniaque et de l'aniline : dans un cas, avec l'acide sulfamique et l'aniline, on obtiendra du sulfamate d'aniline $= (A''+B-Aq)$ + B′ anil.; dans l'autre, avec l'acide sulfanilique, on aura du sulfanilate d'ammoniaque $= (A''+B'-Aq)$ + B ammoniaque. Néanmoins, il est certain que ces deux sels différents, en perdant Aq l'un et l'autre, donneront un seul et même corps $A''+BB'-Aq^2$; par conséquent, la diamide obtenue avec l'acide sulfovinique et l'aniline sera identique à celle que donneront l'acide sulfanilique et l'alcool.

Arrivons à l'influence qu'exerce la quantité de B. D'après ma règle, la quantité de B ne devrait exercer aucune influence sur la capacité de saturation, et cependant $A''+B-Aq$ est un acide, et $A''+B^2-Aq$ est un sel neutre. Mais tout cela est parfaitement juste, et il n'y a aucune contradiction entre la règle et l'expérience.

Que signifient ces mots : la capacité de saturation de

l'acide acétique est égale à l'unité? Ils veulent dire que l'acide acétique est un sel d'hydrogène qui peut échanger 1 atome d'hydrogène contre 1 atome d'ammonium, de potassium, de cuivre, de zinc, etc.; par conséquent, l'acétate d'ammonium a aussi une capacité de saturation égale à l'unité, puisqu'il peut échanger 1 atome d'ammonium contre 1 atome de potassium, de cuivre, de zinc et même d'hydrogène. Il ne faut donc pas dire : la capacité des aturation de l'acide sulfurique est égale à deux, mais la capacité de saturation de tous les sulfates est égale à deux. Inutile d'insister là-dessus.

Les *dialésides* $A'' + B - Aq^2$ peuvent être considérées comme des acides monobasiques privés d'un atome d'eau ; par conséquent, elles doivent être, et elles le sont en effet. Cependant quelques-unes d'entre elles sont susceptibles d'échanger de l'hydrogène contre certains métaux (succinimide, phtalimide, etc.), sans que pour cela on puisse les considérer comme des acides, excepté l'acide cyanique ou la carbaléside.

Mais quel singulier acide que ce corps ! Remarquons d'abord que, comme l'acide cyanhydrique, il appartient à la première série, ensuite qu'il ne forme pas (1) avec l'ammoniaque de cyanate d'ammonium; que, avec les alcools, il donne, non des éthers cyaniques, mais des éthers allophaniques ; enfin que les cyanates forment des composés que l'on considère comme les véritables éthers cyaniques, et qui ne sont, suivant moi, que des carbimides ou les carbalésides de la méthylamine, de l'éthylamine, etc. Enfin l'acide cyanique, au lieu de former des sels avec les alcaloïdes, donne des urées ou des diamides. Ainsi les anomalies que nous rencontrons de temps à autre présen-

(1) La poudre blanche que l'on obtient en condensant les vapeurs de l'acide cyanurique dans le gaz ammoniac n'est peut-être qu'un mélange de carbamide et d'urée, la première pouvant se transformer isomériquement dans la seconde. *Voyez*, un peu plus bas, les diamides alcalines.

tent toujours quelque chose de si singulier, qu'il nous est permis de douter si elles sont réelles ou non.

On ne connaît qu'une seule dialéside alcoolique, c'est le produit qui se forme quand on traite l'éther succinique par le potassium.

Je ne dois pas oublier de citer ici un composé bien remarquable, et le seul de ce genre que nous offre la chimie organique, je veux parler du cholestrophane. On sait qu'il existe des sels doubles à deux acides différents, comme le nitrophosphate de plomb et les silicoborates. Le cholestrophane correspondrait à un sel double à deux acides ; du moins, je le considère comme une combinaison d'oxaléside et de carbaléside :

$$(C^2O^4H^2 + H^3N - Aq^2) +$$
$$(CO^3H^2 + H^3N - Aq^2);$$

aussi se décompose-t-il facilement en acides carbonique, oxalique et en ammoniaque.

Les *diamides* $A'' + B^2 - Aq^2$ forment une classe assez nombreuse et variée. Les acides bibasiques donnent des sels acides, des sels neutres et des sels doubles. Les diamératides correspondent aux sels acides, les diamides aux sels neutres ; on doit donc avoir aussi des diamides mixtes ou doubles correspondant aux sels doubles. Ces diamides mixtes sont de deux espèces ; elles peuvent être formées soit par deux alcaloïdes, deux alcools, deux carbures d'hydrogène, etc., différents, soit par un alcaloïde et un alcool, un alcaloïde et un carbure d'hydrogène, etc. La classification suivante donnera une idée de leur variété :

1°. Diamides simples.	*a.* à alcaloïdes.....	$A'' + B^2 - Aq^2$;
	b. à alcools.....	$A'' + L^2 - Aq^2$;
	c. à carbures d'hydrogène....	$A'' + C^2 - Aq^2$;
	d. etc.....	
2°. Diamides mixtes..	*a.* à deux alcaloïdes différents.	$A'' + B\mathfrak{B} - Aq^2$;
	b. à deux alcools différents...	$A'' + L\mathfrak{L} - Aq^2$;
	c. à alcaloïdes et à alcools....	$A'' + BL - Aq^2$.
	d. etc.....	

C'est dans les diamides mixtes qu'il faut ranger l'oxaméthane, l'uréthane, le sulfaméthane, etc.

Je ne crois pas nécessaire de donner un nouveau spécimen des formules dualistiques appliquées aux diamides, et de montrer que, d'après elles, il nous serait impossible de rapprocher, comme nous le faisons,

La sulfanilide.....	$SO^4H^2 + An^2 - Aq^2$
Du sulfate d'éthyle.....	$SO^4H^2 + Al^2 - Aq^2$;
De la sulfobenzide.....	$SO^4H^2 + Bz^2 - Aq^2$;
et du sulfométhylane.....	$SO^4H^2 + Am\,Me - Aq^2$.

Toutes les amides sont neutres ou plutôt non acides, et elles doivent l'être en considérant que ce sont les amides simples des acides amidés, alcoolidés, etc. Néanmoins quelques-unes d'entre elles sont susceptibles de se combiner indifféremment avec les acides, les oxydes et les sels ; telle est par exemple l'asparagine.

Trois remarques assez curieuses sont à faire sur ces composés :

1°. Les alcaloïdes ne se rencontrent jamais parmi les diamérides, excepté parmi quelques diamides.

2°. Ces dernières sont susceptibles d'éprouver deux modifications isomériques : dans un cas elles sont neutres, dans l'autre alcalines (1).

(1) D'autres hydrodiamérides, mais obtenues sans acides, se présentent aussi avec deux modifications : telles sont l'hydrobenzamide et l'amarine, l'hydrobenzamide nitrée et l'amarine nitrée, la furfuramide et la furfurine.

3°. Les diamides alcalines n'ont encore été rencontrées que parmi les carbamides.

Ainsi l'on connaît :

La carbamide et l'urée ;
La flavine et la carbanilide ;
La carbamide anilammonique neutre et alcaline ;
Le mélam et la mélamine (1).

Les carbamides méthylaminique, éthylaminique, amylaminique, méthyléthylaminique, etc., sont alcalines.

La sinamine? la thiosinamine et la sinapoline ne sont, suivant moi, que les carbamides d'un nouvel alcali (*voy.* les tableaux).

L'alcalinité de ces carbamides nous porte naturellement à demander si, parmi les alcalis naturels comme la quinine, il n'y en a aucun qui puisse être considéré comme une carbamide, et offrir par conséquent une chance d'être préparé artificiellement.

A l'exception de la sarcosine, tous ont une composition telle, que cette supposition est inadmissible, même en accordant que quelques-uns de ces alcalis soient des carbamides mixtes à deux alcalis différents, ou à un alcali et un alcool. Quant à la sarcosine, on pourrait la regarder comme un carbamide mixte de méthol et de méthylamine.

Les *diélisides* $A'' + B^2 - Aq^3$ sont peu connues et peu nombreuses.

Je citerai les suivantes :

---

(1) Ces deux corps ne sont pas des diamides, mais des triamides cyanuriques. Néanmoins ils offrent encore ceci de remarquable, c'est qu'on peut les considérer comme des espèces d'amides de l'acide carbonique, $= 3(CO^2H^2 + 2H^2N - 3Aq)$.

La cyanamide..... $CO^2H^2 + 2H^3N - Aq^4$;

La sinamine (1)..... ... $CO^2H^2 + \left\{\begin{matrix} C^7H^7N \\ H^3N \end{matrix}\right\} - Aq^3$;

Le produit de la distillation du sulfocyanure de benzoïle (2)..... $CO^2H^2 + 2C^7H^7N - Aq^3$;

Le produit de l'action de l'alcool sur le sulfocyanure de benzoïle (2).. $CO^2H^2 + \left\{\begin{matrix} C^7H^7N \\ C^2H^6O \end{matrix}\right\} - Aq^4$;

Une des combinaisons du cyanogène avec l'hydrogène sulfuré (3).... $C^2O^4H^2 + 2H^3N - Aq^3$.

Oxalique.

Les *diémonides* $A'' + B^2 - Aq^4$ n'ont jusqu'à ce jour qu'un seul représentant, c'est le cyanogène ou l'oxalémon.

DIAMÉRIDES DES ACIDES TRIBASIQUES.

Je m'arrêterai fort peu sur ces composés dont on ne connaît qu'un petit nombre d'espèces. La bande horizontale CC offre trois cases remplies par deux sels ammonique et biammonique, et par le sel neutre triammonique. A chacun de ces composés correspondent des diamérides.

Les *diaméracides* de la forme $A''' + B - Aq$ doivent être bibasiques. Nous citerons les acides phosphovinique et sulfoxiphosphovinique $PO^4H^3 + C^2H^6O - Aq$ et $PO^3SH^3 + C^2H^6O - Aq$.

---

(1) J'ai déjà placé la sinamine parmi des diamides. D'après la composition qu'on lui attribue, sa place doit être ici. Mais je ne puis m'empêcher de croire que la véritable sinamine est une diamide susceptible probablement de perdre, avec facilité, H^2O pour passer à l'état de diéliside, celle-ci pouvant, à son tour, facilement donner la diamide.

(2) *Voyes* mes observations dans les tableaux.

(3) Gay-Lussac la représente par $4CN + 3H^2S$. C'est en déterminant par la synthèse les volumes de cyanogène et d'hydrogène sulfuré qu'il est arrivé à cette formule; mais ce procédé ne peut être exact, car la combinaison ne se fait qu'en présence de l'eau, qui dissout et détruit nécessairement du cyanogène. Par l'analyse des cristaux, je suis arrivé à la formule que je donne; seulement il faut y remplacer l'oxygène par du soufre.

Devons-nous donner ici l'ammélide et l'acide sulfhydromellonique? Ces deux composés, du même type, sont formés d'après les équations

$$C^3H^3N^3O^3 + H^3N - H^2O,$$
$$C^3H^3N^3S^3 + H^3N - H^2S,$$

et devraient être bibasiques, tandis qu'ils sont simplement monobasiques. Mais nous est-il permis de comparer les diamérides de l'acide cyanurique, acide qui est déjà une amide très-complexe, aux diamérides des acides simples?

Composés de la forme $A''' + B - Aq^2$.—En considérant que les acides précédents $A''' + B - Aq$ sont bibasiques, on devrait en conclure que, comme tous les acides bibasiques, ils doivent perdre leur capacité de saturation en perdant H^2O. Au contraire, d'après la formule de MM. Gerhardt et Strecker, ils devraient être monobasiques. On ne connaît qu'un seul composé de ce genre, c'est l'acide citromonanilique qui sature un atome d'argent ou d'aniline.

S'il en était ainsi, le sel d'aniline de cet acide, soit $(A''' + B - Aq^2) + B$, aurait la même composition que l'acide citrobianilique $A''' + B^2 - Aq^2$, qu'on ne connaît pas encore. Il me semble qu'il y a une objection à faire sur les résultats précédents, objection très-grave, et qui, dans beaucoup d'autres cas, peut nous jeter dans un grand embarras.

L'acide phosphorique tribasique, en perdant de l'eau, donne naissance aux acides pyro-méta... phosphoriques. Admettons que ses sels ammoniacaux puissent donner directement des amides par l'action de la chaleur, on pourrait donc obtenir avec le phosphate acide $P''' + Am - Aq$ un acide phosphamique bibasique. Mais comme l'acide phosphorique, en perdant H^2O, passe à l'état d'acide métaphosphorique, il pourrait aussi se faire que le phosphate acide d'ammoniaque, en perdant H^2O, passât à l'état de

métaphosphate neutre d'ammonium isomère de l'acide phosphamique, et dont l'équation devrait se noter ainsi $= P' + Am$. Alors notre règle paraîtrait être ici en défaut, et n'y serait pas en réalité. Le raisonnement que je viens de faire sur l'acide phosphorique peut s'appliquer à l'acide citrique, qui est aussi tribasique. On sait que cet acide, en perdant H^2O, donne de l'acide aconitique, qui est encore tribasique. Admettons pour un instant que l'acide citromonanilique $A''' + B - Aq^2$ ait été préparé à l'aide de l'acide aconitique; voici alors quelle serait sa formule :

$$A''' \text{ con.} + B - Aq,$$

et il devrait être bibasique.

L'expérience semble être contraire à cette manière de voir, car M. Pébal a obtenu avec cet acide un sel d'argent et un sel d'aniline monobasiques, et il en a conclu que l'acide citromonanilique est un acide monobasique. Mais cette conclusion est évidemment prématurée, car pour décider si l'acide phosphorique, par exemple, est monobasique ou tribasique, il ne suffit pas de faire le phosphate mono-argentique ou mono-ammonique, il faut encore voir si l'on peut obtenir des sels bi et triargentiques. Or, M. Pébal a obtenu avec l'acide citromonanilique un autre sel d'argent qui est bibasique, mais qui renferme en outre 1 atome d'eau, de sorte qu'on pourrait le considérer comme un citromonanilate bibasique appartenant à la formule $A''' + B - Aq$. En conséquence, M. Pébal l'a décomposé par l'acide chlorhydrique pour essayer d'obtenir l'acide $A''' + B - Aq$; mais comme, par l'évaporation, il ne s'est déposé que de l'acide $A''' + B - Aq^2$, il en conclut que le sel biargentique est un sel monobasique avec excès de base.

On aurait donc :

Acide citromonanilique..	$C^{12}H^{13}O^6N$;
Sel neutre d'argent.....	$C^{12}H^{12}AgO^6N$;
Sel hydrobasique.....	$C^{12}H^{11}AgO^6N + HAgO$.

Mais les sels basiques d'argent sont trop rares pour qu'on puisse accepter un tel résultat sans une double et une triple preuve, et l'on est conduit à demander si ce sel ne renfermerait pas 1 atome d'eau, ou bien encore s'il n'y aurait pas une erreur dans l'analyse. Alors sa formule deviendrait

$$C^{11}H^{11}Ag^2O^4N + H^2O\,?$$

Ce que je viens de dire suppose qu'on aurait préparé l'acide citromonanilique avec l'acide aconitique, ce qui n'est pas ; mais M. Pébal ayant préparé son acide en chauffant le citrate acide d'aniline à 150 degrés, ne serait-il pas possible que l'acide citrique fût passé à l'état d'acide aconitique, ou, si l'on veut, à l'état d'acide aconito-monanilique? Il faudrait donc voir si ce dernier composé régénère l'acide aconitique ou l'acide nitrique. Quoi qu'il en soit, le casier que je donne servira à contrôler nos règles, et à voir si elles sont conformes ou non à l'expérience.

Les *triazilides* $A''' + B - Aq^3$ n'ont jusqu'à ce jour qu'un seul représentant, c'est le phosphorazile ou la biphosphamide $= PO^4H^3 + H^3N - Aq^3$. On pourrait aussi le considérer comme le nitryle métaphosphorique $= PO^3H + H^3N - Aq^2$. De là naissent des difficultés sur lesquelles je dirai un mot tout à l'heure.

Les *composés de la forme* $A''' + B^2 - Aq$ sont des sels acides d'ammonium, d'aniline, etc., qui se rapportent aux acides $A''' + B - Aq$. Tel est par exemple le phosphovinate acide d'ammonium. Un des deux B doit être un alcaloïde.

Les *composés de la forme* $A''' + B^3 - Aq$ sont les sels neutres d'ammonium, d'aniline, etc., qui se rapportent aux acides $A''' + B - Aq$. Sur les B^3, deux au moins doivent être des alcaloïdes.

On peut donc dire que les trois formules

$$A''' + B - Aq,$$
$$A''' + B^2 - Aq,$$
$$A''' + B^3 - Aq,$$

qui représentent l'acide, le sel acide et le sel neutre, ne sont que trois variétés d'un même type, malgré l'apparence contraire.

Les *composés de la forme* $A''' + B^3 - Aq^3$ doivent être des acides monobasiques. En effet, nous avons vu que $A''' + B - Aq$ représente un acide bibasique, et nous savons que, si à un tel acide on ajoute B en retranchant Aq, il perd un de capacité de saturation. On peut citer les acides phosphodivinique, arséniodivinique et l'acide cyanurodivinique. L'amméline qui serait l'acide cyanurodiamique est-elle alcaline, est-elle acide? on ne saurait trop le dire. Elle donne un sel d'argent monobasique.

Les *composés de la forme* $A''' + B^3 - Aq^3$ sont les sels ammoniques aniliques, etc., des acides monobasiques précédents; ils doivent par conséquent sur les B^3 renfermer au moins un alcaloïde. Tel serait le phosphodivinate d'ammonium.

Les *triélisides* $A''' + B^3 - Aq^3$ doivent être neutres, car elles représentent les acides monobasiques ($A''' + B^3 - Aq^2$) moins 1 atome d'eau. On n'en connait que deux exemples, c'est le phosphorélise ou la phosphamide et le citrouélis-anilique ou le citrobianil.

Les *triémonides* $A''' + B^3 - Aq^4$ n'ont qu'un seul représentant, c'est le phosphorémon ou le phospham.

Les *triamides* $A''' + B^3 - Aq^5$ doivent être neutres, puisqu'elles représentent les amides simples des acides monobasiques $A''' + B^3 - Aq^2$. Nous pouvons citer l'éther phosphorique, les éthers cyanuriques, les éthers citriques, les éthers boriques $BO^3H^3 + 3\,CH^4O - Aq^3$, $BO^3H^3 + 3\,C^2H^6O - Aq^3$, et la mélamine.

Les triamides devront donner une très-grande variété de composés, car B^3 représenteront soit 3 atomes d'un même alcali, d'un même alcool, d'un même carbure d'hydrogène, etc., ou 3 atomes de deux ou trois alcalis, alcools, etc.,

différents, ou 3 atomes dont un d'alcaloïde, un d'alcool et un de carbure d'hydrogène.

Je m'arrêterai ici un moment pour faire voir combien on est exposé à prendre des anomalies apparentes pour des anomalies réelles. L'acide citrique tribasique peut perdre 1 atome d'eau en se changeant en acide aconitique sans perdre sa capacité de saturation. Je suppose qu'en voulant faire le citralèse ou l'anhydride de l'acide citramique, soit $Ci''' + Am - Aq^2$, on obtienne un acide bibasique; il pourrait se faire que celui-ci fût, non une diamérides de l'acide citrique, mais de l'acide aconitique; alors sa capacité de saturation suivrait la règle et se rapporterait à la formule

$$\underset{\text{Aconitique.}}{A''' + Am - Aq.}$$

La même observation peut se faire sur certaines diamérides de l'acide phosphorique.

DIAMÉRIDES DES ACIDES QUADRIBASIQUES.

La bande horizontale DD présente quatre sels ammoniacaux, et à chacune de ceux-ci correspondent quatre classes de diamérides.

Les *diamérides de la forme* $A''' + B - 1$ doivent être tribasiques. Je n'en puis citer qu'un exemple, c'est l'acide azophosphorique de M. Gladstone, ou mieux l'acide pyrophosphamique $= P^2 O^7 H^4 + H^3 N - Aq$. Il est vrai que M. Gladstone lui attribue une formule tout à fait différente, mais elle est inadmissible (*voy.* mes observations dans les tableaux).

Les *composés* de la forme :

$$A'''' + B^2 - Aq,$$
$$A'''' + B^3 - Aq,$$
$$A'''' + B^4 - Aq,$$

sont les trois sels d'ammonium, d'aniline, etc., de l'acide tri-

basique précédent. On devra obtenir avec l'acide pyrophosphamique :

Acide..... $(PhB)H^3$;

Sel acide..... $(PhB)H^2B$; $(PhB)HB^2$;

Sel neutre..... $(PhB)B^3$.

Un des B peut être un alcool, un alcaloïde, un carbure d'hydrogène, etc. C'est, si l'on veut, le B dissimulé ou copulé, mais il faut que les autres B soient des alcaloïdes. On voit que, quelle que soit la quantité de B, ces quatre composés appartiennent au même type et ont la même capacité de saturation.

Les *diaméracides de la forme* $A''''+B^2-Aq^2$ doivent être bibasiques; car si, à l'acide précédent $A''''+B-Aq$ tribasique on ajoute un B en retranchant Aq, il devient bibasique. On connaît un composé de ce genre, c'est l'acide biazophosphorique ou mieux l'acide pyrophosphodiamique. M. Gladstone lui attribue, il est vrai, une autre formule, mais il est impossible de l'accepter (*voy.* mes observations dans les tableaux).

Les *composés de la forme*

$$A''''+B^3-Aq^2,$$
$$A''''+B^4-Aq^2,$$

sont les deux sels acide et neutre de l'acide précédent.

Les *diaméracides de la forme* $A''''+B^3-Aq^3$ doivent être monobasiques, parce que l'acide précédent, en perdant Aq et en gagnant B, doit perdre aussi un de capacité de saturation. Je n'en connais pas d'exemple.

Les *tétramides* $A''''+B^4-Aq^4$, pouvant être considérées comme les amides simples des acides $A''''+B^3-Aq^3$, doivent être neutres. On ne connaît jusqu'ici que l'éther silicique ou la silicamide étholique $= Si^2O^4H^4 + 4\,C^2H^6O - 4\,Aq = 2$ volumes.

COMBINAISONS HORS DU CASIER.

Je ne connais qu'un très-petit nombre de diamérides qui n'entrent pas dans le casier. On peut distinguer deux genres principaux :

Les *diaméracides de la forme* $2A'' + B - Aq^2$, dont la capacité de saturation doit être égale à deux. Pour le démontrer, voici comment il faut opérer :

$$\text{Premier temps} \ldots \quad A'' + B - Aq = \mathfrak{A}';$$
$$\text{Deuxième temps}.. \quad A'' + \mathfrak{A}' - Aq = a''.$$

Je citerai l'acide disulfamique du sulfammon de M. Jacquelain, l'acide thionaphtique, l'acide éthionique et peut-être le sulfate de carbyle de Magnus (1), la doppeltsul-

---

(1) M. Regnault donna d'abord à ce composé la formule

$$SO^3, C^2H^4.$$

Plus tard, M. Magnus proposa celle-ci :

$$2SO^3, C^2H^4.$$

Il me semble que l'une et l'autre sont possibles ; cela dépend du mode de préparation. Ainsi, avec l'acide sulfurique anhydre et l'ammoniaque, on obtient tantôt SO^3, H^4N^2 (Rose), tantôt $2SO^3, H^6N^2$ (M. Jacquelain donne une autre formule) ; avec la naphtaline, on a soit SO^3, Np, soit $2SO^3, Np$.

Le sulfate de carbyle de Magnus absorbe l'eau en donnant de l'acide iséthionique bibasique $= 2SO^4H^2 + C^2H^4$. La règle de capacité de saturation paraît être ici réellement en défaut ; car l'acide sulfurique, en s'unissant sans perte d'eau à C^2H^4, aurait dû conserver $\frac{1}{4}$ de capacité de saturation. Cependant il n'y a pas d'anomalie : il s'est fait une métamorphose, car nous n'avons plus affaire ici à une combinaison de l'éthérène C^2H^4, mais à une combinaison de l'alcool ($C^2H^4 + H^2O$). En conséquence, il faut écrire l'équation ainsi :

$$2SO^4H^2 + C^2H^6O - 2Aq = \text{éthionique bibasique.}$$

On doit avoir :

Combinaison de Regnault :

Acide sulféthénique.... $SO^4H^2 + C^2H^4 - Aq$, monobasique.
Acide sulfovinique..... $SO^4H^2 + C^2H^6O - Aq$.

Combinaison de Magnus :

Acide disulféthénique..... $2SO^4H^2 + C^2H^4 - Aq^2$, bibas.

Acide éthionique ou acide disulfovinique .. $2SO^4H^2 + C^2H^6O - Aq^2$.

L'acide de Magnus se métamorphose en acide éthionique, celui de

fæthyl-schwefelsæure (1) et l'acide téréphtalique ou dicarbenzidique (*voir* pour tous ces composés mes observations dans les tableaux).

Diaméracides de la forme $2A'' + B^2 - Aq^3 - ?$. Je pense que les acides érythrique, gyrophorique, usnique et évernique rentrent dans cette catégorie. On pourrait encore les considérer comme les acides anhydres des acides monobasiques érythrilinique, éverninique, etc. (*voir* mes observations aux tableaux).

CASIER SUPPLÉMENTAIRE COMPRENANT LES PRODUITS DE L'ACTION DES ACIDES LES UNS SUR LES AUTRES.

Écartons d'abord les produits de l'acide nitrique qui s'obtiennent par les réactions suivantes :

$$A' + a' - Aq,$$
$$2A' + a' - Aq^2,$$
$$3A' + a' - Aq^3,$$
$$4A' + a' - Aq^4 \ldots.$$

La capacité de saturation de tous ces produits est la même, c'est-à-dire précisément égale à celle de l'acide A' employé. Nous les avons tous considérés (substitutions nitrées) comme des A' nitré, bi, tri et quadrinitrés.

Écartons encore les produits de l'action de l'acide nitrique sur les acides bibasiques :

$$A' + a'' - Aq,$$
$$2A' + a'' - Aq^2,$$
$$3A' + a'' - Aq^3;$$

la capacité de A'' reste invariable. On obtient ainsi A'' nitré, bi, tri, quadrinitré.

Regnault donnerait-il de l'acide sulfovinique ou un isomère? Enfin, que l'on me pardonne cette supposition, l'un des isomères de l'acide sulfovinique ne serait-il pas l'acide sulféthénique?

(1) *Voyez* la série C^2 acides éthionique, disulfit-étholique, etc.

Composés de la forme $A' + a' - Aq$ et même de la forme $A' + A' - Aq$. — Excepté certains produits de l'acide nitrique, je n'en connais pas qui proviennent de l'action de deux acides monobasiques l'un sur l'autre. Mais il existe un assez grand nombre de composés, qui s'obtiennent par différents procédés, et qu'on peut considérer comme provenant de l'action de deux acides monobasiques l'un sur l'autre. Ces composés, mis en présence de l'eau, se dédoublent en régénérant les deux acides qui ont servi, par supposition, à les former : tels sont, par exemple, les produits de l'action du chlorure de benzoïle sur différents acides monobasiques, et sur l'acide benzoïque lui-même. Dans ce dernier cas, on obtient l'acide benzoïque anhydre, produit complexe, véritable diamérides, qui est de même nature que les benzoates acétylique, butyrilique, etc.

On a, pour les acides anhydres monobasiques. . $A' + A' - Aq$;
Et pour les acides anhydres à deux acides différ. $A' + a' - Aq$.

Si l'on pouvait encore appliquer la règle de contrôle à des composés de ce genre, ceux-ci devraient être monobasiques; mais on ne peut pas dire s'ils sont acides ou non, car, quand on les met en présence des bases, ils se décomposent, en régénérant les deux acides qui ont servi à les former.

Composés de la forme $A'' + A' - Aq$. — Ils doivent être bibasiques. Je citerai les acides sulfacétique et sulfobenzoïque. On pourrait peut-être y joindre l'acide coménique

$$C^6 H^4 O^5 = CO^2 H^2 + C^5 H^4 O^3 - Aq.$$
Acide pyroméconique monobasique.

Composés de la forme $A'' + a'' - Aq$. — Ils doivent être tribasiques. Je citerai l'acide sulfosuccinique, et même l'acide aconitique,

$$C^6 H^6 O^6 = CO^2 H^2 + C^5 H^4 O^4 - Aq.$$
Citraconique bibasique

Composés de la forme $2A'' + a' - 2$. — En faisant la

réaction en deux temps, on voit qu'ils doivent être tribasiques. C'est à peine si j'oserais citer comme exemple l'acide méconique

$$C^7 H^4 O^7 = 2\,CO^2 H^2 + C^3 H^4 O^3 - 2\,Aq.$$

Acide pyroméconique.

On a

Premier temps... $CO^2 H^2 + C^5 H^4 O^3 - Aq = C^6 H^4 O^5$;

Acide pyromécon. Acide coménique bib.

Deuxième temps.. $CO^2 H^2 + C^6 H^4 O^5 - Aq = C^7 H^4 O^7$.

Acide méconique trib.

RÉSUMÉ.

Résumons maintenant les principales observations que nous avons faites sur notre casier :

1°. *Aux équations semblables correspondent des corps analogues.* C'est le résultat principal auquel nous avons voulu parvenir, en étudiant l'action des corps les uns sur les autres.

2°. *Les diamérides correspondent toujours aux sels ammoniacaux placés dans les bandes horizontales* AA, BB, CC, DD, etc.; c'est ce qui explique pourquoi les cases à droite de l'escalier XY sont vides.

3°. *La qualité de* B *n'exerce que très-rarement une influence sur la capacité de saturation des diamérides.*

4°. *La quantité de* B *n'exerce aucune influence sur cette capacité.*

5°. *Toutes les fois que* B *dépasse* Aq, *c'est un sel d'ammonium* (1) *qui se forme. Dans ce cas, la différence entre* B *et* Aq *indique précisément la quantité d'ammoniaque qui est à l'état d'ammonium, dans le sel diamérídé.*

6°. *Lorsque* B *représente un alcool, un carbure d'hy-*

(1) Pour plus de simplicité, j'applique la plupart du raisonnement à l'ammoniaque.

drogène, etc., jamais il ne dépasse Aq ; *il lui est égal ou inférieur.*

7°. *Dans les diaméracides,* B *est égal à* Aq ; *mais il doit toujours être inférieur au nombre qui représente la capacité de saturation de l'acide employé. Alors la capacité de saturation de l'acide diamérídé est égale à la différence qui existe entre ce nombre et celui des atomes de* B.

8°. *Les sels d'ammonium des diaméracides sont sur la même ligne horizontale que ceux-ci. Il y a autant de sels* (neutres, acides) *qu'il y a de cases depuis l'acide diamérídé jusqu'à l'escalier* XY.

9°. *Enfin, la composition de toutes les diamérides est telle, qu'on peut la représenter par un des sels d'ammonium des bandes* AA, BB, etc., *moins de l'eau.* En conséquence,

Soit :

R HH	un acide bibasique ;
R H Am	son sel acide ;
R Am Am	son sel neutre ;

on peut représenter :

L'acide diamérídé par		$R H Am^{-1}$;
Son sel	»	$R Am Am^{-1}$;
La dialéside	»	$R H Am^{-2}$;
La diamide	»	$R Am^{-1} Am^{-1}$;
La diéliside	»	$R Am^{-2} Am^{-1}$;
La diémonide	»	$R Am^{-2} Am^{-2}$.

Les signes — 1, — 2 indiquent la quantité d'eau qu'il faudrait ajouter à la diamérìde pour régénérer le sel normal neutre ou acide.

QUATRIÈME PARTIE.

THÉORIE ATOMIQUE.

PREMIÈRE SECTION.

ARRANGEMENT DES ATOMES. — DES RADICAUX COMPOSÉS ET DES TYPES. — THÉORIE DES RÉSIDUS.

ARRANGEMENT DES ATOMES.

Nous avons essayé de prouver, dans la première partie de cet ouvrage, que les atomes ne sont pas disposés dans les corps composés, comme le veut le dualisme, et nous avons fait voir l'incompatibilité qui existe entre ce système et les équivalents que nous employons.

Avant d'en proposer un autre, nous devons d'abord nous poser cette question : Y a-t-il une prédisposition dans l'arrangement des atomes d'où résultent les propriétés chimiques des corps composés; et, en supposant que cette prédisposition existe, nous est-il permis de la connaître? ou bien, en cherchant quel est cet arrangement, ne poursuivons-nous pas une chimère, et les atomes ne seraient-ils pas, tout simplement, disposés d'une manière symétrique, en rapport avec la forme cristalline?

J'ai cherché les raisons qui ont engagé la grande majorité des chimistes à repousser ce dernier système, et je n'ai guère trouvé que l'argument suivant : c'est que dans ce cas on serait obligé de représenter la composition de l'alun par cette formule $H^{48}O^{40}S^{4}KAl^{2}$, qui n'est propre qu'à jeter de la confusion dans l'esprit. Remarquons qu'il ne s'agit pas ici de savoir si la formule brute de l'alun nous cause plus ou

moins d'embarras, mais bien de savoir si les atomes y sont disposés de telle ou telle façon : quant à décider s'il ne convient pas mieux, pour l'étude et pour le soulagement de la mémoire, de diviser cette formule en deux ou en un plus grand nombre de parties, c'est une autre question sur laquelle je me propose de revenir. En attendant, je vais essayer de faire prévaloir la proposition suivante :

Il y a une prédisposition dans l'arrangement des atomes, qui nous permet de nous rendre compte des propriétés chimiques de certains corps composés.

Premier argument. — Lorsqu'on fait un mélange de salpêtre et de sucre et qu'on le chauffe à l'abri du contact de l'air, il se produit une vive combustion ; on sait que celle-ci est due à la réaction des éléments qui constituent le groupe sucre sur les éléments du groupe salpêtre.

Lorsqu'on chauffe, à l'abri du contact de l'air, certains corps purs et sans mélange, comme l'acide picrique, la nitronaphtaline, la nitrobenzide, etc., il se produit une combustion semblable à la précédente. Comment expliquer cette combustion, dans ce cas-ci, puisqu'on n'a pas employé deux corps différents capables de réagir l'un sur l'autre?

Remarquons d'abord que tous ces composés s'obtiennent en traitant certaines matières organiques par l'acide nitrique; qu'ils sont presque tous jaunes ou rougeâtres, comme les vapeurs nitreuses; qu'ils cèdent très-facilement une certaine portion de leur oxygène à l'hydrogène sulfuré ou à l'acide sulfureux, absolument comme le feraient les acides nitreux ou nitriques; remarquons enfin qu'ils sont tous azotés.

N'est-il pas tout naturel d'admettre que l'azote s'y trouve à l'état d'acide nitrique, ou nitreux, ou hyponitrique; que ces acides forment un groupe à part dans les combinaisons détonantes, et que ce sont eux qui réagissent, pendant la combustion, sur le reste des éléments de la matière organique? N'a-t-on pas, d'un côté, le groupe qui correspond

au salpêtre, et, de l'autre, le groupe combustible qui correspond au sucre?

Il est impossible d'attribuer la combustion seulement à la nature et au nombre des atomes qui sont en présence, car on connaît des milliers de corps qui ont une composition analogue, c'est-à-dire qui renferment du carbone, de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'azote, mais qui, *n'ayant pas été obtenus sous l'influence de l'acide nitrique*, ne détonent pas en vase clos. Il existe même deux composés, le nitrobenzoène et l'acide carbanilique, qui ont exactement la même composition, et cependant celui qui a été obtenu par l'acide nitrique est le seul qui détone en vase clos quand on le chauffe.

Cette simple détonation ne suffit pas pour nous apprendre si l'azote se trouve dans ces composés à l'état d'acide nitrique, nitreux ou hyponitrique; cependant nous pouvons restreindre nos suppositions. On met NO^3H en présence de C^6H^6, et H^2O se sépare; tout l'oxygène de l'eau est fourni par l'acide nitrique, et une partie de l'hydrogène est nécessairement fournie par la benzine: reste à savoir si l'acide nitrique n'a pas donné le reste. Dans un cas nous aurions les deux groupes $HO^2N + C^6H^4$; dans le second, les deux groupes $NO^2 + C^6H^6$. Peu importe du reste l'arrangement de ces deux groupes l'un par rapport à l'autre. Nous rejetons le premier cas, par certaines raisons déduites de l'isomorphisme et de l'analogie qui existe entre les corps non nitrés et leurs dérivés nitrés (*voy.* pour plus de développement les substitutions nitrées). Dans le second cas, nous pourrions encore demander si l'un des deux atomes d'oxygène seulement ne serait pas combiné avec l'azote pour en faire du deutoxyde, auquel il faudrait attribuer la propriété comburante. Cette supposition est inadmissible, parce que l'hydrogène sulfuré s'empare de ces deux atomes d'oxygène et que nous savons, d'un autre côté, qu'il n'agit pas sur l'oxygène des matières organiques, si ce n'est dans quelques

cas très-rares, pour opérer alors une substitution du soufre à l'oxygène, ce qui n'arrive jamais avec les composés détonants.

En résumé, nous sommes *convaincu* que les composés nitrés renferment un groupe nitrique, et il nous paraît *très-probable* que ce groupe représente les vapeurs rouges.

Deuxième argument. — Voici une liste de différents corps :

1°. $C^{17}H^{20}NO^{3}Cl$;
2°. $C^{17}H^{20}N^{2}O^{4}$;
3°. $C^{19}H^{21}NO^{3}$;
4°. $C^{34}H^{40}N^{2}O^{7}S$;
5°. $C^{19}H^{23}NO^{3}$;
6°. $C^{23}H^{22}N^{4}O^{10}$.

Leur composition, comme on le voit, présente de très-grandes différences. Cependant, soumis à l'action d'un même agent, de l'ammoniaque par exemple, tous se transforment en un produit particulier qui renferme $C^{17}H^{19}NO^{3}$; tous, ainsi que ce dernier, donnent avec le bichlorure de platine le même composé $C^{17}H^{20}NO^{3}Cl^{3}Pt$; tous agissent sur l'économie animale d'une manière toute spéciale et très-caractéristique, ce sont des poisons très-violents; tous exercent une action sur la lumière polarisée.

On l'a déjà deviné, ces corps sont des sels d'un alcaloïde qui est la morphine. Comment pourrait-on concevoir que des corps, si différents par leur composition, aient tant de propriétés communes, s'ils ne renfermaient pas un même groupe auquel ils doivent ces propriétés? Si cela n'était pas, pourquoi le cinquième sel, qui est l'acétate, donnerait-il par la potasse, de la morphine, plutôt que cent autres alcalis, et de l'acide acétique, plutôt que des acides formique, butyrique, carbonique et cent autres acides? Il a été fait, il est vrai, avec de la morphine et de l'acide acétique; mais si les atomes de ces deux corps se sont mêlés, il n'y a plus dans l'acétate ni morphine ni acide acétique, et par con-

séquent la potasse pourrait, au lieu de morphine, en séparer de l'ammoniaque, de la méthylamine ou de l'aniline, etc. Or, c'est ce qui n'arrive pas, et il y a plus, c'est que cela n'arrive pas davantage pour les autres sels.

S'il n'y avait dans ces sels aucune prédisposition dans les atomes, pourquoi le sixième, fait avec l'acide picrique, serait-il jaune comme cet acide; pourquoi détonerait-il, comme lui, en vase clos; pourquoi, sous l'influence de la potasse, se scinderait-il en un acide jaune et détonant et en un alcaloïde incolore, plutôt qu'en acide incolore et en un alcaloïde jaune et détonant?

Tout ceci ne prouve pas que les sels précédents renferment de la morphine, que l'hydrochlorate, par exemple, soit plutôt $ClH + C^{17}H^{19}NO^3$ que $Cl + C^{17}H^{20}NO^3$ ou $ClH + H, C^{17}H^{18}NO^3$ ou $(Cl + H^4N)\,C^{17}H^{16}O^3$, etc. Mais il est évident que tous renferment un groupe morphique (soit de la morphine, soit du morphinum ou une amide morphique) auquel ils doivent leurs propriétés. S'il en était autrement, on ne concevrait pas pourquoi le premier sel ne serait pas un fébrifuge, le deuxième un aliment très-sain, le troisième un poison très-violent, le quatrième un corps indifférent, etc.

On traite l'aniline par les réactifs les plus divers, on en fait des sels, des aniles, des anilides, des acides anilidés, de la mélaniline, de la cyaniline, de la dicyanomélaniline; on traite chacun de ces composés par l'ammoniaque, la potasse, la chaleur, les acides; enfin, après avoir métamorphosé cette aniline de mille manières, on est toujours maître de la faire réapparaître, comme si, dans toutes ses métamorphoses et *même en perdant quelques-uns des éléments qui la constituent*, elle avait conservé son individualité. On sait que l'aniline, soumise à l'action du chlore, donne de la trichloraniline. Eh bien, que l'on soumette au même agent la plupart des composés aniliques, ceux mêmes qui ne renferment plus que de l'aniline incomplète, comme

les anilides, alors on les verra tous se transformer en trichloraniline, comme s'ils renfermaient tous, sinon de l'aniline, au moins son tronc mutilé.

On combine un acide bibasique, le carbonique par exemple, à 2 équivalents d'alcool; l'éther qui en résulte peut se dédoubler en régénérant précisément les composés qui lui ont donné naissance. On pourrait déjà en conclure que probablement il renferme trois groupes composés de C, C^2 et C^3. Cette probabilité devient une certitude quand on examine les produits de décomposition de cet éther chloré. Soumis à l'action de la chaleur, de la potasse, de l'alcool, du gaz ammoniac, il se décompose en produits divers qui appartiennent, l'un à la famille carbonique C, et les deux autres à la famille alcoolique C^2. Si l'on ne voulait voir ici qu'un effet du hasard, ou des affinités, nous citerions les oxalates de méthyle perchloré et non chloré, les oxalates d'éthyle perchloré et non chloré qui se comportent de même. Les premiers donnent un produit qui correspond à l'acide oxalique C^2, et deux autres produits qui correspondent à l'alcool méthylique C. Les seconds donnent un produit qui correspond à l'acide oxalique C^2, et deux autres produits qui correspondent à l'alcool C^2.

Les éthers succiniques bibasiques perchloré et non chloré, par la même raison doivent renfermer le carbone sous trois formes, sous celle de C^4, dépendant de l'acide succinique, et deux fois sous celle de C^2 dépendant de l'alcool; aussi, ces deux éthers, soumis à l'influence de la chaleur, de la potasse, de l'alcool, du gaz ammoniac, se décomposent en un produit qui renferme C^4, et en deux autres qui renferment C^2. Il faut seulement remarquer que les produits C^4 chlorés (l'acide chlorazosuccique par exemple) sont peu stables et se décomposent facilement en un produit C^2 et en acide carbonique qui rendent la réaction anomale en apparence.

J'ignore quels sont les trois groupes qui existent dans l'éther succinique, quelle est leur position, etc. Mais cer-

tainement le carbone s'y trouve sous trois formes C^4 et deux fois C^2 ;car, s'il en était autrement, il y aurait des milliers de chances à courir avant de tomber juste sur les réactions que nous offre cet éther.

Troisième argument. — On ajoute un seul équivalent d'hydrogène à l'indigo, à l'isatine, à l'alloxane, à la quinone; ou un équivalent d'oxygène à l'aldéhyde, à l'hydrure de benzoïle, à l'acide dialurique, à l'acide sulfureux; un équivalent de chlore à l'éthérène, à la naphtaline; on retranche un équivalent d'hydrogène à l'hydroquinone, à l'alcool, à la benzoïne, etc.: à l'instant, toutes les propriétés de l'indigo, de l'aldéhyde, de l'hydrure de benzoïle, de l'acide sulfureux, etc., sont changées. Qu'à tout autre corps composé on ajoute ou l'on retranche, soit un seul équivalent d'un corps simple, soit un seul équivalent d'un corps binaire, on voit également cet autre corps composé perdre toutes ses propriétés.

Il existe un certain corps qui peut s'ajouter à la plupart des composés, ou bien s'en retrancher, en 1, 2, 3,.., 10 et 20 proportions, sans altérer sensiblement leurs propriétés chimiques; je veux parler de l'eau.

En voyant, d'un côté, qu'il n'est pas possible d'ajouter quelques millièmes d'hydrogène à l'indigo sans dénaturer complétement celui-ci, et en voyant, de l'autre, qu'on peut ajouter à 100 parties de carbonate de soude, depuis 15 jusqu'à 250 parties d'eau, sans altérer sensiblement ses propriétés chimiques, et cela à tel point que les chimistes sont presque toujours obligés d'avoir recours à l'analyse pour savoir s'ils ont entre les mains un carbonate à 1 ou à 15 atomes d'eau; en voyant, dis-je, la grande différence de propriétés qui est amenée par l'addition ou la soustraction d'un seul atome d'un corps simple, et le peu de différence qu'amène l'addition ou la soustraction de 10 à 15 atomes d'eau, on est naturellement conduit à voir, dans ce que l'on appelle

les sels hydratés, deux groupes principaux formés, l'un par le sel, l'autre par l'eau.

Que l'on n'aille pas croire que cette faible différence de propriétés tient, non à la place particulière occupée par l'eau, mais à une propriété spéciale attachée à ce corps; car nous allons voir que, à l'instant où l'eau s'ajoute à un composé sans y former un groupe à part, elle change complétement les propriétés de ce composé, comme si celui-ci se combinait avec du chlore, de l'oxygène ou de l'acide sulfurique.

On sait que le cyanogène peut s'unir à l'eau en donnant de l'oxalate d'ammoniaque qui n'a aucun point de ressemblance avec lui. Quoique ce dernier puisse se dédoubler en régénérant l'eau et le cyanogène, personne, que je sache, n'a encore été tenté de représenter l'arrangement des atomes de cet oxalate par cette formule

$$C^2 N^2 + 4\,Aq.$$

Ajoute-t-on à ce cyanogène hydraté un cinquième atome d'eau; alors les propriétés du quinquihydrate ressemblent tout à fait à celles du quadrihydrate. Dans ces deux cas, l'eau ne joue donc pas le même rôle, et le cinquième atome doit former un groupe à part $C^2 N^2 H^2 O^4 + Aq$, quel que soit du reste l'arrangement des atomes dans l'oxalate.

L'anhydride sulfurique peut se combiner successivement à 1, 2, 3, 4,... atomes d'eau. La première combinaison $SO^3 + Aq$ ne ressemble en rien à l'anhydride SO^3, tandis qu'elle ressemble au plus haut degré aux termes $SO^3 + Aq^2$, Aq^2, Aq^4, etc. Ainsi, met-on de l'ammoniaque avec l'anhydride, à l'instant il se forme du sulfammon, tandis que, avec les termes $SO^3 + Aq$, Aq^2, Aq^3, etc., on obtient constamment du sulfate d'ammonium. N'est-il pas tout naturel de considérer le premier terme comme une combinaison $SO^4 H^2$

non hydratée, susceptible de former ensuite les hydrates $SO^4H^2 + Aq, Aq^2, Aq^3$?

Jusqu'à ce jour, l'alloxane a été regardée comme un corps parfaitement neutre, incapable de se combiner avec les bases et n'ayant aucun rapport soit avec l'acide sulfurique anhydre, soit avec les acides dits hydratés. On découvre aujourd'hui que cette alloxane, *isomère de l'acide alloxanique*, n'est autre chose que l'anhydride alloxanique combiné avec 1 atome *d'eau de cristallisation* qui peut s'éliminer entre 100 et 150 degrés. Si cette eau ne formait pas un groupe à part, il ne serait pas possible de concevoir pourquoi l'alloxane hydratée diffère de l'acide alloxanique. Sous certaines influences, l'alloxane hydratée $C^4H^2N^2O^4 + Aq$ absorbe, pour ainsi dire, son eau de cristallisation, et se métamorphose alors en acide alloxanique dit hydraté. Puisque l'occasion se présente, je la saisis pour faire remarquer de nouveau que les acides dits hydratés ne renferment pas d'eau; car, s'il en était autrement, l'acide alloxanique $C^4H^2N^2O^4 + H^2O$ serait identique à l'alloxane monohydratée.

Quatrième argument.— Je me borne à renvoyer le lecteur au chapitre qui traite des substitutions chlorées, et à lui citer de nouveau le chlorhydrate de cinchonine bromée, isomère du bromhydrate de cinchonine chlorée, qui donne de l'acide chlorhydrique avec la potasse, tandis que son isomère donne de l'acide bromhydrique. Si ces atomes étaient arrangés d'après leur affinité et suivant la forme cristalline des corps composés, les deux sels que je viens de citer, devraient se comporter d'une manière identique avec la potasse.

L'argument tiré des substitutions chlorées ne prouve pas, en général, qu'il y a des groupes divers dans les corps composés; car, s'il n'y avait aucune prédisposition dans l'arrangement des atomes de l'acide nitrophénique, il suffirait d'admettre que, dans l'acide nitrochlorophénique, le chlore est venu prendre la place de l'hydrogène, pour con-

cevoir pourquoi ces deux acides se ressemblent. En tous cas, l'argument prouve que les atomes ne sont pas disposés dans les corps chlorés, comme l'indique le dualisme.

Cinquième argument. — On sait que l'acide tartrique exerce une action spéciale sur la lumière polarisée. On enlève plus ou moins d'eau à cet acide; on le combine avec les bases, avec l'acide basique, avec l'aniline; on en fait un éther, un acide vinique ou méthylique, etc., et tous ces composés exercent encore une action sur la lumière polarisée. Il faut donc que dans tous ceux-ci, il y ait quelque chose de commun, un certain nombre d'atomes disposés suivant un même plan général, mais modifiable dans ses accessoires, et auquel on puisse attribuer la propriété que possède l'ensemble d'agir sur la lumière polarisée.

L'indigo est coloré en bleu; on lui ajoute 1 atome d'oxygène, d'hydrogène; on lui fait échanger 1 et 2 atomes d'hydrogène contre 1 et 2 atomes de chlore ou de brome. On combine tous ces composés avec de l'eau, avec de l'acide sulfureux, de l'acide hyponitrique; on en fait de nombreuses amides, des acides amidés, etc. Les cent composés qu'on obtient ainsi sont tous colorés, les uns en rouge, orangé, et les autres en jaune, violet, pourpre ou gris. Tous ces composés, soumis à l'action violente de la potasse en fusion, de l'acide nitrique bouillant, à l'action prolongée du chlore et du brome, se détruisent, mais en donnant des produits qui appartiennent à une même famille, à la famille phénique; c'est de l'aniline, de l'aniline chlorée ou bromée, des acides phéniques nitré, bromé, chloré et perchloré, ou bien du chloranil et du bromanil.

Pourquoi cette coloration persistante dans les produits de métamorphose de l'indigo; pourquoi cette transformation constante en dérivés de la famille phénique?

On ne saurait l'attribuer à la nature des atomes qui constituent l'indigo et ses annexes, car tant d'autres corps ont une composition analogue; ni à leur nombre, car il est

extrêmement variable. Il ne nous reste plus qu'une supposition à faire, c'est d'admettre que, dans tous ces composés, il y a quelque chose de commun, un certain groupement d'atomes, auxquels ils doivent leurs propriétés communes.

En m'appuyant sur les arguments précédents, je vais faire voir que nous sommes singulièrement avancés dans la question que nous agitons, quoique nous ne puissions peut-être pas citer un seul corps dont l'arrangement des atomes nous soit connu.

Voici un certain composé $C^{23}\,H^{22}\,N^{3}\,O^{10}$; il n'existe pas encore, il est vrai, mais tout le monde comprendra qu'on peut le faire à l'instant même, lui et cent autres corps analogues. Il représente un sel hydraté formé par l'acide nitrophtalanilique nitré et un alcaloïde, la méthylo-éthylo-phénylamine nitrée.

D'après le troisième argument, nous pouvons déjà le représenter par $C^{23}\,H^{21}\,N^{3}\,O^{9} + H^{2}\,O$. Le deuxième nous conduit à y voir ensuite les deux groupes suivants ou à peu près : 1° l'acide nitrophtalanilique nitré $C^{14}\,H^{9}\,N^{2}\,O^{7}$; 2° l'alcaloïde $C^{9}\,H^{12}\,N^{2}\,O^{2}$; je dis à peu près, car il suffit de rappeler la théorie de l'ammonium pour comprendre que l'alcaloïde peut se trouver, dans le sel, à l'état d'un corps analogue à l'ammonium, à l'amide, à l'imide, etc. L'acide nitrophtalanilique nitré, d'après le deuxième argument, renferme un groupe qui représente à peu près l'acide nitrophtalique, et un autre groupe qui renferme le reste des éléments, ou à peu près, la nitraniline. Chacun de ces corps, d'après le premier argument, renferme deux autres groupes, dont un nitré. L'alcaloïde lui-même est constitué au moins par trois groupes principaux, le groupe méthylène ou méthyle, éthérène ou éthyle, et le nitrophényle ou la nitraniline. Enfin celle-ci, premier argument, renferme certainement un groupe nitré.

Rien ne nous empêcherait de faire un sel encore plus compliqué, par exemple un *nitrochlorophtal-anilate nitro-*

bromé d'ammoniaque *méthylée*, *éthylée*, *amylée* et *nitro-iodophénylée*, hydraté.

Nous pourrions indiquer encore où est le chlore, où est le brome, où est l'iode dans ce composé, et cependant nous ne pourrions pas dire quels sont positivement les groupes qui forment ce sel, ni exactement comment ces groupes sont disposés les uns par rapport aux autres.

Ne pourrions-nous pas faire un sel double avec deux sels analogues au précédent, dont un, par exemple, renfermerait de la cinchonine bichlorée?

Ne pourrions-nous pas, à priori, dire : ce sel perdra de l'eau par la dessiccation; il sera jaune, détonant, il exercera une action sur la lumière polarisée; on pourra le décomposer en deux sels; de l'un de ceux-ci on retirera de la cinchonine bichlorée, de l'autre un alcaloïde nitro-iodé; l'hydrogène sulfuré le décomposera, etc., etc.? Certainement nous ne faisons pas ici des prédictions plus hasardées que si nous disions que le propionate de quinine, que l'on ne connaît pas encore, sera incolore, non détonant, fébrifuge, décomposable par la potasse en acide propionique et en quinine, etc.

Eh bien, s'il n'y avait aucune prédisposition dans l'arrangement des atomes du sel double, il y aurait des milliards à parier contre un que nos prévisions sur sa décomposition ne se réaliseraient pas.

DES RADICAUX COMPOSÉS ET DES TYPES.

Après avoir vu qu'il y a une prédisposition dans l'arrangement des atomes, il est tout naturel de chercher quelle est cette prédisposition, et si, parmi nos divers systèmes, il en est un qui soit capable de nous la faire connaître avec plus ou moins de certitude. En procédant par élimination, nous pouvons mettre le dualisme de côté, par les diverses raisons que nous avons exposées dans cet ouvrage, et parce qu'il est incompatible avec les équivalents que nous em-

ployons. D'autres systèmes se rapprochent trop du dualisme pour que nous ne les écartions pas par les mêmes raisons

Il ne nous reste donc plus à examiner qu'une seule théorie qui, sans être dépendante du dualisme, pourrait très-bien s'accorder avec lui, je veux parler de la théorie des radicaux composés.

On donne le nom de radicaux à certains corps composés qui, n'existant pas libres pour la plupart, seraient susceptibles de jouer, dans les substances organiques, le rôle de corps simples. D'après cela, la chimie organique deviendrait la chimie des radicaux composés. Remarquons, en passant, que ces radicaux appartiennent tout autant à la chimie minérale qu'à la chimie organique, car l'ammonium, le platinammonium, l'uranyle, le ferryle, l'antimonyle, le bioxyde d'azote, l'acide hypo-azotique, As^2O^3, Bo^2O^3,.... sont, je l'ai déjà dit, des radicaux, au même titre que l'éthyle, le métyle ou l'acétyle.

Pour mieux examiner cette question, nous allons diviser provisoirement les radicaux en plusieurs classes, d'après les fonctions qu'ils remplissent :

Dans la première nous mettrons les *alcinyles* ou les *alciniums* (1) qui, comme l'ammonium et le cacodyle, sont susceptibles de jouer le rôle des métaux, et donnent des sels diabasiques (2).

Dans la seconde, les *basylides*, qui ont une constitution analogue à celle de l'uranyle. Les uns, comme l'uranyle, le ferryle et l'antimonyle, donnent des sels diabasiques; les autres, comme le nitryle N^2O^4, le nitrosyle N^2O^2, l'arsé-

(1) On donne les noms d'alcalis et d'alcaloïdes aux composés analogues à l'ammoniaque, et qui n'ont cependant rien de commun avec les alcalis, comme la potasse et la soude. Je propose de les désigner sous le nom d'*alcines*, et les corps analogues à l'ammonium ou au cacodyle sous le nom d'*alcinyles* ou d'*alciniums*.

(2) (Διάβασις, *transitio*), sels qui se prêtent immédiatement à la double décomposition ordinaire, comme les sels de potassium ou de barium.

nyle, le boryle, etc., n'en donnent pas. Ainsi, dans les nitroso-ferrocyanures, le nitrosyle ne se laisse pas remplacer immédiatement par un autre radical simple ou composé.

La troisième classe comprendra les *métoyles* (métal), ou les radicaux qui jouent encore le rôle des métaux, mais qui sont analogues à l'éthyle et qui ne donnent pas de sels diabasiques.

Dans la dernière classe, nous mettrons les *rhyzonyles* ou les radicaux analogues aux corps simples non métalliques, comme le cyanogène, le sulfocyanogène, le mellon, etc.

Radicaux dydimiques et dioïques.	Alcinyles, Basyles	diabasiques	Pseudo-métaux.
	Métoyles, Rhyzonyles.	non diabasiques	

Alcinyles. — Je n'ai pas à exposer ici les arguments trop connus qu'on fait valoir pour ou contre la théorie de l'ammonium. Cependant je m'arrêterai sur le suivant, afin de faire voir combien les raisons que nous croyons les plus solides, en ce qui concerne l'arrangement des atomes, ont quelquefois peu de fondement.

Il est impossible, disent quelques chimistes, d'adopter la théorie de l'ammonium; ce serait admettre que l'ammoniaque, ce corps qui cède si facilement son hydrogène au chlore, à l'oxygène et même au soufre, est cependant capable d'enlever l'hydrogène à l'acide chlorhydrique pour former de l'ammonium; et, de plus, il faudrait encore admettre que tous les alcaloïdes, comme la quinine, la morphine, etc., peuvent également enlever cet hydrogène, en donnant du quinum, du morphum, etc.

L'argument, présenté de la sorte, a une certaine apparence de solidité, et je ne sache pas qu'on y ait jamais répondu.

J'ai proposé, il y a quelques années, une nouvelle manière d'envisager la constitution des sels d'ammoniaque, de

cacodyle, de quinine, etc., qui est, pour ainsi dire, un juste milieu entre la théorie de l'ammonium et celle de l'ammoniaque.

Le chlorure hydrogène, disais-je, est analogue et même isomorphe avec le chlorure de potassium. Si l'on met de l'ammoniaque en présence de ce chlorure d'hydrogène, elle s'approchera de l'hydrogène, se combinera avec lui, mais sans le déranger de sa place, sans l'enlever au chlore. On aura donc un chlorure *d'hydrogène ammoniacal* qui conservera l'arrangement du chlorure d'hydrogène, sera isomorphe avec lui et par conséquent avec le chlorure de potassium, et qui devra se noter ainsi :

Chlorure de potassium..	$Cl + K$;
Chlorure d'hydrogène.....	$Cl + H$;
Chlorure de cuivre.....	$Cl + Cu$;
Chlorure d'hydrogène ammoniacal..	$Cl + \frac{H}{Am}$;
Chlorure de cuivre ammoniacal....	$Cl + \frac{Cu}{Am}$.

Ainsi l'ammoniaque, pour former de l'ammonium, n'a nullement besoin d'enlever l'hydrogène au chlore.

D'après cette manière de disposer les atomes, il résulte que si l'on regarde leur projection horizontale, on apercevra deux groupes $Cl\,H^3\,H$ et N; tandis que si l'on examine la projection verticale, on apercevra un autre arrangement Cl et $H^4\,N$. Peut-on dire, maintenant, que le sel ammoniac soit plutôt un sel d'ammonium qu'un sel d'ammoniaque?

Quant à l'ammonium, au cacodyle, au stibéthyle, etc., ce serait de l'hydrogène, mais de l'hydrogène modifié par l'ammoniaque, la cacodine, la stibétine, la quinine, etc. L'hydrogène, en combinaison avec le chlore, est H; libre, il devient H^2. L'hydrogène ammoniacal, en combinaison est $\frac{H}{Am}$; libre, il devient $\left(\frac{Am}{H}\right)^2$. L'hydrogène cacodylique,

en combinaison est $\overset{H}{Cc}$; libre, il devient $\left(\overset{H}{Cc}\right)^2$: en effet $\left(\overset{H}{Cc}\right)^2$ = 2 volumes, et Cl + $\overset{H}{Cc}$ = 2 volumes.

Il semble donc que tous les faits doivent s'accorder tout aussi bien avec une théorie qu'avec l'autre. Cependant la composition des oxychlorures de cacodyle et de telluréthyle, celle de l'acide cacodylique, des acichlorides, acifluorides, cacodyliques, etc., a été considérée jusqu'à ce jour comme ne pouvant s'accorder qu'avec la théorie de l'ammonium. Mais nous verrons plus loin (série C^2H^4, groupe cacodylique) que, s'il est permis d'admettre que le cacodyle existe dans les sels à base d'oxyde de cacodyle, il n'en est plus de même quand il s'agit de l'acide cacodylique ou des acides fluo et chlorocacodyliques; et que les faits sont alors complétement contraires à la théorie du cacodyle.

Un autre argument très-puissant a été mis, dernièrement, en avant en faveur de l'ammonium : on sait qu'on est parvenu à obtenir le stibéthyle, et que ce radical décompose l'acide chlorhydrique, en en expulsant l'hydrogène. Voyons s'il n'est pas possible d'expliquer ce fait dans la théorie de l'ammoniaque.

Les aldéhydes et les alcools paraissent susceptibles de former des alcaloïdes qui diffèrent les uns des autres, comme les aldéhydes des alcools, par 2 atomes d'hydrogène : ainsi l'arsine ou la cacodine, ou l'amide arséniée de l'aldéhyde = C^2H^6As, tandis que l'amide de l'alcool ou l'éthylamine = $C^2H^5N + H^2$. On trouve le même rapport entre la stibéthine, ammoniaque des sels de stibéthyle, $C^6H^{15}Sb$, et le stibéthyle $C^6H^{12}Sb + H^2$. Celui-ci, au lieu d'être un radical, pourrait bien n'être qu'un alcaloïde peu stable, de la triéthylamine antimoniée $3C^2H^4 + H^3Sb$.

Il ne nous est guère permis d'admettre que la triéthylamine soit à la fois et un alcaloïde et un radical; c'est cependant ce à quoi nous serions forcément conduits si nous

considérions la triéthylamine antimoniée comme un radical. Ou bien, ce qui est aussi contradictoire, nous serions conduits à admettre que la triéthylamine serait un alcaloïde, tandis que cette même triéthylamine, avec une substitution de l'azote par l'antimoine, deviendrait un radical. Considérons donc la triéthylamine antimoniée ou le stibéthyle, comme un alcaloïde peu stable; alors on peut dire que, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, il perd 2 atomes d'hydrogène et se change en *stibéthine*, qui reste unie à l'acide chlorhydrique. Ainsi, ce ne serait pas l'acide, mais la triéthylamine antimoniée qui aurait perdu l'hydrogène qui s'est dégagé.

Au reste, le stibéthyle, considéré comme un radical, s'éloigne tout à fait, par sa constitution, de l'ammonium et du cacodyle. Nous avons déjà dit que si l'ammoniaque est H^3N, l'ammonium doit être deux fois H^3N plus H^2; que si la cacodine est C^2H^6As, le cacodyle doit être deux fois C^2H^6As plus H^2. Or, la stibéthine étant $C^6H^{12}Sb$, son radical ou le stibéthyle devrait être deux fois $C^6H^{12}Sb$ plus H^2, tandis que le stibéthyle connu est $C^6H^{12}Sb + H^2$.

Aussi, voyez la différence qui existe entre la composition de ses sels et ceux de l'ammonium et du cacodyle :

On a, dans la notation ordinaire, avec

	L'ammonium. Le cacodyle.	Le stibéthyle.
Chlorure. . . .	$Cl^2 + R$,	$Cl^4 + St$;
Oxyde.	$O + R$,	$O^2 + St$;
Sulfure.	$S + R$,	$S^2 + St$;
Nitrate.	$N^2O^6 + R$,	$2N^2O^6 + St$.

Pour expliquer cette singulière différence, il serait possible de concevoir encore autrement la constitution du stibéthyle.

Si les radicaux sont dyadiques, c'est-à-dire s'ils renferment H^2, Cu^2 $\left(\frac{H}{Am}\right)^2$, $\left(\frac{H}{Cc}\right)^2$, etc., on pourrait dresser le ta-

bleau suivant :

Radicaux simpl.	H^2, Cu^2, Pt^2,	didymiques (1);
Radicaux comp.	$\left(\begin{matrix}H\\Am\end{matrix}\right)^2$, $\left(\begin{matrix}H\\Cc\end{matrix}\right)^2$, $\left(\begin{matrix}H\\Sti\end{matrix}\right)^2$	didymiques (1);
Alliages de radicaux simples.	H Cu, Cu Pt, Cu Z.....	dioïques (1),
Alliages de radicaux comp.	$\left(\begin{matrix}H\\Am\end{matrix}\right)\left(\begin{matrix}H\\Cc\end{matrix}\right)$, $\left(\begin{matrix}H\\Am\end{matrix}\right)\left(\begin{matrix}H\\Sti\end{matrix}\right)$, $\left(\begin{matrix}H\\Cc\end{matrix}\right)\left(\begin{matrix}H\\Sti\end{matrix}\right)$	dioïques.
Alliages de rad. simpl. et comp.	$\left(\begin{matrix}H\\Am\end{matrix}\right)H$, $\left(\begin{matrix}H\\Cc\end{matrix}\right)H$, $\left(\begin{matrix}H\\Sti\end{matrix}\right)H$.....	dioïques.

Le stibéthyle connu serait alors un alliage du radical simple H avec le radical composé $\left(\begin{matrix}H\\Sti\end{matrix}\right)$; ce serait l'hydrostibéthyle dioïque, tandis que le véritable stibéthyle, analogue au cacodyle, doit être $\left(\begin{matrix}H\\Sti\end{matrix}\right)$ et didymique.

L'hydrostibéthyle, mis en présence du chlore, donnerait $Cl^2 + \left(\begin{matrix}H\\Sti\end{matrix}\right)H$, un atome de chlore saturant $\begin{matrix}H\\Sti\end{matrix}$, et l'autre saturant H; ce sel serait un chlorure double d'hydrogène et du véritable stibéthyle. Le sulfure $S + \left(\begin{matrix}H\\Sti\end{matrix}\right)H$, correspondant à S+KH, serait un sulfure double d'hydrogène et du véritable stibéthyle, ou bien un sulfure d'hydrostibéthyle. Il serait intéressant d'examiner comment l'hydrostibéthyle se comporte avec les acides faibles et une dissolution alcoolique de bichlorure platinique, et de voir s'il existe des sels du véritable stibéthyle.

Le telluréthyle est évidemment un radical dioïque formé peut-être de $\left(\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5T\end{matrix}\right)$. Sous cette forme il se combine, comme l'hydrostibétyle, avec 2 atomes de chlore. On est, par con-

(1) *Didymiques* ou jumeaux; *dioïques*, c'est-à-dire formés par l'union de 1 volume d'un radical d'une famille avec 1 volume d'un radical d'une autre famille.

séquent, conduit à demander si les radicaux dioïques ne doivent pas tous se combiner avec 2 atomes de chlore, ou bien si les bases biacides (dont les sels neutres renferment 2 molécules d'acide monobasique) ne sont telles que parce qu'elles sont dioïques. Ainsi, le telluréthyle, l'hydrostibéthyle, le stannéthyle seraient des radicaux dioïques et par conséquent biacides. Il ne faudrait pas les confondre avec les radicaux didymiques de la semibenzidam, de la flavine, etc., qui donnent des sels biacides, car il est probable que ces derniers sont des sels *acides*, comme les bichlorhydrates de quinine et de cinchonine, et non des sels *neutres* comme le bichlorure de telluréthyle.

D'après M. Hofmann, la triéthylamine et la triméthylamine ne seraient que de l'ammoniaque dont les 3 atomes d'hydrogène seraient remplacés par 3 atomes d'éthyle et de méthyle. On pourrait encore dire que la triéthylamine est de l'ammoniaque, dont chaque atome d'hydrogène est modifié par la présence de l'éthérène, et, en conséquence, on devrait la noter ainsi : $N\begin{pmatrix}H\\Et\end{pmatrix}$.

L'éthylamine, la diéthylamine, la triéthylamine étant des *ammoniaques modifiées*, l'ammonium, l'éthylammonium, le cacodyle, le stibéthyle, etc., sont des *hydrogènes modifiés*. Les ammoniaques modifiées conservent le caractère basique de l'ammoniaque, les hydrogènes modifiés conservent aussi le caractère métallique de l'hydrogène. C'est ce qui m'a fait dire, autrefois, que l'hydrogène est le métal de la chimie organique.

Cette manière de considérer la constitution de l'ammonium, avec 1 atome d'hydrogène situé autrement que les autres, permet de concevoir la singulière différence qui existe entre les sels du mono, bi et triéthylammonium et ceux du tétréthylammonium. Il n'est donc pas nécessaire d'admettre que les premiers soient des sels d'ammoniaque, tandis que les seconds seraient des sels d'ammonium.

En résumé, la théorie de l'ammoniaque me paraît aussi vraie que celle de l'ammonium, et dans les sels ammoniacaux, les atomes sont peut-être disposés de telle sorte, qu'il est impossible de dire s'ils renferment de l'ammoniaque plutôt que de l'ammonium. D'après cela, peu importe la manière dont nous noterons ces sels; nous n'aurons à considérer qu'une seule chose, la commodité ou la simplicité et l'analogie.

Basyles. — J'ai partagé ces composés en deux classes, les diabasiques et les non-diabasiques. Parmi les premiers se trouve l'uranyle qui peut être transporté d'un sel à l'autre par la voie des doubles décompositions ordinaires; et, parmi les seconds, on voit le nitryle, ou X^2 ou N^2O^4, qui joue le rôle de l'hydrogène, mais ne se laisse pas transporter d'un sel à l'autre, par la voie des doubles décompositions ordinaires.

Il doit paraître singulier de ranger dans une même classe l'uranyle, l'antimonyle, le ferryle, etc., puis le bioxyde d'azote, l'acide hypo-azotique et l'arsényle As^2O^2; ce qui revient encore à mettre dans une même classe les basyloxydes comprenant :

L'oxyde d'uranyle...	$(UO)^2O$;
L'oxyde de ferryle...	$(FeO)^2O$;
L'oxyde d'aluminyle..	$(AlO)^2O$;
L'oxyde d'antimonyle.	$(SbO)^2O$;

et les basylacides, comprenant :

L'oxyde d'arséniosyle.	$(AsO)^2O$,	ou l'acide arsénieux anhydre;
L'oxyde d'arsényle...	$(AO^2)^2O$,	ou l'acide arsénique anhydre;
L'oxyde de nitrosyle.	$(NO)^2O$,	ou l'acide nitreux anhydre;
L'oxyde de nitryle...	$(NO^2)^2O$,	ou l'acide nitrique anhydre;
L'oxyde de boryle....	$(BO)^2O$,	ou l'acide borique anhydre.

J'avoue que j'ai hésité avant de publier, pour la première fois, ces rapprochements. Mais la composition des nitro-

prussiates et des sulfates arsénylique et antimonylique ne m'a plus permis de mettre en doute l'analogie qui existe entre l'oxyde d'uranyle et l'oxyde de nitryle. Et, d'ailleurs, comment établir une ligne de démarcation dans la liste que je viens de donner? On serait disposé à la placer entre les corps qui jouent les rôles de bases et ceux qui jouent le rôle d'acides anhydres, par conséquent entre l'oxyde d'antimoine et l'acide arsénieux anhydres, c'est-à-dire précisément entre les deux corps qui se ressemblent le plus, entre deux corps qui sont isodimorphes. Il me paraît donc impossible de séparer le premier terme du dernier.

Nous l'avons vu plus haut, les sels d'uranyle ont toutes les propriétés des sels neutres; et comme nous voulons employer une notation qui nous donne des formules analogues pour les corps analogues, nous sommes donc obligé de considérer l'uranyle comme un radical, c'est-à-dire comme un corps qui, à la manière du potassium, se transporte d'un sel à l'autre, sans altérer la neutralité des uns et des autres. Cette manière de voir nous conduit, il est vrai, à faire jouer au protoxyde d'urane et le rôle d'un métal et le rôle d'un oxyde; ce qui doit paraître assez peu probable. Mais si l'on se rappelle qu'un même corps simple peut avoir plusieurs équivalents dépendant des fonctions que remplit ce corps simple, on devra considérer le protoxyde libre d'urane comme un oxyde d'*uranosum*, $= U^2O$, et l'oxyde uranique comme une combinaison d'*urane*, $= O + (VO)^2$. Ainsi, l'oxyde d'uranosum U^2O serait isomère, mais non identique à l'uranyle $(VO)^2$.

Nous avons également vu que le nitryle $(NO^2)^2$ se substitue très-souvent à l'hydrogène, et qu'on doit également le considérer comme un radical; qu'il en est de même du nitrosyle $(NO)^2$, et, par conséquent, du ferryle et du boryle, de l'antimonyle et de l'arséniosyle, etc.

Remarquons que ces radicaux sont tous dyadiques, comme les dynamyles et comme l'hydrogène dont ils jouent

le rôle. En combinaison, ils sont H, $\overset{H}{\underset{Am}{}}$, NO, NO^2, VO, etc., et libres, ils deviennent H^2, $\left(\overset{H}{\underset{Am}{}}\right)^2$, $(NO)^2$, $(NO^2)^2$, $(VO)^2$.

Du nitryle et de l'uranyle j'ai conclu au ferryle et à l'arsényle ; M. Gerhardt va beaucoup plus loin maintenant, et du nitryle et de l'oxyde de nitryle, ou acide nitrique anhydre, il conclut pour tous les acides anhydres monobasiques. Ainsi, suivant lui, l'acide acétique anhydre serait de l'oxyde d'acétyle $(C^2H^3O)^2O$ didymique, l'acide benzoïque anhydre de l'oxyde de benzoïle $(C^7H^5O)^2O$ didymique, l'anhydride acétobenzoïque de l'oxyde double de benzoïle et d'acétyle $\left\{\begin{matrix}C^2H^3O\\C^7H^5O\end{matrix}\right\}O$ dioïque.

Je suis loin de nier l'analogie et les conséquences que M. Gerhardt en tire, conséquences qui nous entraîneraient aussi à adopter l'opinion de M. Willamson sur la constitution des acides hydratés.

Mais comme dans cet ouvrage je me suis proposé d'éviter les hypothèses, et de voir s'il est possible de construire un système rationnel en se basant seulement sur des lois expérimentales, je ne pousserai pas plus loin la discussion sur ces radicaux, et je vais indiquer comment je puis tirer parti de ceux-ci en laissant de côté ce qu'ils ont d'hypothétique.

J'emploie, je l'ai déjà dit, des formules synoptiques qui indiquent, non l'arrangement des atomes, mais les analogies qui existent entre tel et tel corps. Je reconnais, et tout le monde est d'accord là-dessus, que le nitrate d'ammoniaque est un nitrate. Il faut, en conséquence, que, si je représente le nitrate de potassium par $NO^2 + K$, je donne au nitrate d'ammoniaque une formule semblable, et celle-ci ne peut être que $NO^2 + H^4N$. Maintenant, que H^4N existe ou n'existe pas, peu importe ; il suffit que mes formules expriment l'analogie des deux nitrates, et que la seconde

formule indique que la somme des nombres proportionnels H^4N se transporte d'un sel à un autre, sans altérer les propriétés qui appartiennent au genre de ce dernier.

Peu importe, dirais-je encore, que NO^2 existe ou n'existe pas, qu'il soit ou non un radical. L'expérience démontre que, dans une multitude de corps différents, on peut enlever 1, 2, 3, 4, 5 et 6 atomes d'hydrogène, en leur rendant exactement le même nombre d'atomes de NO^2, sans que la neutralité, ou l'acidité, ou l'alcalinité de ces corps soit altérée. J'exprime ce fait, à l'aide de formules synoptiques qui sont semblables pour les corps nitrés et les corps non nitrés.

Les acides anhydres monobasiques sont des corps d'une nature spéciale, qui, en conséquence, doivent avoir une formule propre. J'ai comparé les anhydres nitreux, arsénieux, borique, N^2O^3, As^2O^3, B^2O^3 à l'oxyde d'uranyle; or, comme je représente la composition de celui-ci par la formule

$$(VO)^2 + O,$$

je dois donner aux anhydrides précédents des formules semblables, soit

$$(NO)^2 + O, \quad (AsO)^2 + O, \quad (BoO)^2 + O.$$

L'analogie de l'acide nitreux anhydre avec l'oxyde d'uranyle me paraissait dépendre du nombre d'atomes qu'ils renferment l'un et l'autre, et je n'avais nullement songé à comparer l'acide acétique anhydre avec l'acide nitreux anhydre. M. Gerhardt me paraît être plus conséquent que moi; j'adopte donc son opinion, non sur l'arrangement des atomes, mais sur l'analogie qui existe entre l'acide acétique anhydre et l'acide nitreux anhydre. Et puisque je représente ce dernier par $(NO)^2 + O$, je dois aussi représenter l'acide acétique anhydre par $(C^2H^3O)^2 + O$.

Métoyles.—M. Dumas a résumé son opinion sur la constitution des éthers en les comparant aux sels ammonia-

caux. Ce qui revient à dire que si le sel ammoniac est un hydrochlorate, l'éther chlorhydrique doit en être un; et que si le premier est un chlorure d'ammonium, le second ne peut être qu'un chlorure d'éthyle. Tous les chimistes ont adopté l'opinion de M. Dumas; mais les uns ont admis, avec lui, que les éthers sont des sels d'éthérène, tandis que les autres, M. Liebig en tête, ont préféré la théorie de l'éthyle. Je pourrais répéter ici ce que j'ai dit du sel ammoniac, à savoir que l'éther chlorhydrique n'est peut-être qu'un chlorure d'*hydrogène éthériné* $Cl + \frac{H}{E}$, et l'éthyle libre un hydrogène modifié par l'éthérène $\left(\frac{H}{E}\right)^2$.

Mais une autre question doit d'abord être résolue, c'est de savoir si les éthers sont des sels.

Si l'on veut mettre de côté toute espèce de considérations théoriques et n'examiner que les faits, il sera bien difficile de trouver des analogies entre les éthers et les sels. Quel rapport y a-t-il entre les propriétés physiques des uns et des autres; quel rapport il y a-t-il entre les sels qui sont soumis à la loi des doubles décompositions ordinaires, qui se laissent décomposer directement par les acides, par les bases et par les sels, et les éthers qui n'obéissent pas à cette loi?

Comment peut-on admettre que le sulfovinate de barium est une association de sulfate de barium insoluble dans tous les réactifs, et de sulfate d'éthyle qui est incapable de dissoudre une trace de sulfate de barium?

Par quelle singulière bizarrerie les sulfovinates, les phosphovinates, les carbovinates, les oxalovinates de potasse ne donnent-ils pas de précipités avec les sels de barium, de strontium, de calcium et de plomb?

On peut transformer, dit-on, l'acide sulfovinique par l'ébullition, ou avec le temps en sulfate de barium. Cela est vrai; mais ne transforme-t-on pas de la même manière l'oxamide en oxalate de chaux ou en acide oxalique et en

ammoniaque, quoiqu'elle ne renferme ni acide ni ammoniaque? La conclusion est facile à tirer.

On attaque la benzine par l'acide nitrique; il se forme de l'eau et de la nitrobenzide; l'oxygène de l'eau n'a pu être fourni que par l'acide nitrique. On traite l'essence d'amandes amères par l'acide nitrique; il se forme de l'essence nitrée et de l'eau; quoique l'essence renferme de l'oxygène, l'eau dégagée a emprunté le sien à l'acide nitrique; personne n'en doute. On fait agir le même acide sur des corps très-combustibles et très-différents les uns des autres, sur la naphtaline, sur l'acide phénique, sur l'acide benzoïque, sur le ligneux, etc.; de l'eau se dégage encore, et personne ne doute que dans toutes ces réactions calquées les unes sur les autres, l'oxygène de cette eau n'ait été fourni par l'acide. Pourquoi donc, si nous opérons sur l'alcool, sur un corps si combustible, si peu oxydé, qui ne cède de l'eau à aucun des corps qui en sont avides, pourquoi, dis-je, supposerions-nous dans ce cas que l'oxygène de l'eau qui se dégage provient ici, non de l'acide, mais du corps combustible, de l'alcool? Les hypothèses que nous faisons sur les corps ne peuvent dénaturer les faits, et si nous les laissons de côté, nous devons admettre que dans la formation de l'éther nitrique c'est l'acide qui a fourni l'oxygène, et que celui-ci a brûlé une portion de l'oxygène de l'alcool pour former de l'eau.

Quelle conclusion tirer de ces rapprochements? C'est que l'éther nitrique n'est pas un sel, n'est pas un nitrate, puisqu'il ne renferme plus d'acide nitrique.

Un nitrate est un sel d'hydrogène dont l'*hydrogène* a été enlevé et remplacé par un métal, ou par de l'uranyle ou de l'ammonium.

L'éther nitrique est du nitrate d'hydrogène dont 1 atome d'*oxygène* et probablement aussi d'hydrogène, ont été enlevés et remplacés par le reste des éléments de l'alcool.

Un sulfate est un sel d'hydrogène dont l'*hydrogène* a été

remplacé par un métal ou un radical qui joue le même rôle, tandis que l'éther sulfurique est un sulfate d'hydrogène dont 2 atomes d'*oxygène* ont été enlevés et remplacés par le reste des éléments de l'alcool. Je ne veux pas dire que le reste des éléments de l'alcool a pris la place géométrique de l'oxygène et qu'il joue son rôle, mais simplement que O est parti et que l'alcool moins de l'hydrogène est entré dans le nouveau composé.

Voyez combien l'analogie vient appuyer cette manière de considérer les éthers.

On traite l'ammoniaque, l'aniline, la benzine, la naphtaline, l'esprit-de-bois, l'alcool, l'huile de pommes de terre, etc., par l'acide sulfurique. On obtient, d'une part, de la sulfamide, de la sulfanilide, de la sulfonaphtalide, de la sulfobenzide, du méthol sulfurique, de l'alcool sulfurique, de l'amylol sulfurique, etc., et, de l'autre, des acides sulfamique, sulfanilique, sulfobenzidique, sulfonaphtalique, sulfométhylique, sulfovinique, sulfamylique, etc.

On a les mêmes réactions de part et d'autre :

Sulfamide.....	$SO^4H^2 + 2H^3N - 2Aq$....	SO^4;
Sulfanilide.....	$SO^4H^2 + 2C^6H^7N - 2Aq$;	
Sulfobenzide...	$SO^4H^2 + 2C^6H^6 - 2Aq$;	
Sulfonaphtalide.	$SO^4H^2 + 2C^{10}H^8 - 2Aq$;	
Sulfométhylide.	$SO^4H^2 + 2CH^4O - 2Aq$;	
Sulféthylide...	$SO^4H^2 + 2C^2H^6O - 2Aq$;	
Sulfamylide....	$SO^4H^2 + 2C^5H^{12}O - 2Aq$.	

Acides
- sulfamique.... $SO^4H^2 + H^3N - Aq$;
- sulfobenzidique. $SO^4H^2 + C^6H^6 - Aq$;
- sulfovinique... $SO^4H^2 + C^2H^6O - Aq$;
- Etc....

Les acides sulfamique, sulfobenzidique, sulfovinique, etc., oxamique, oxanilique, oxalovinique, etc., carbamique, carbanilique, carbovinique, etc., sont mo-

nobasiques, décomposables par la distillation, susceptibles, sous certaines influences, d'absorber de l'eau en régénérant les corps qui leur ont donné naissance, capables de se transformer, dans certaines circonstances, en sulfobenzide, sulfovinide, etc., oxamide, oxanilide, oxalovinide, etc., carbamide, carbanilide, carbovinide, etc., et doués de la propriété de former avec la baryte, la strontiane, la chaux et le plomb, des sulfamates, sulfovinates, oxamates, oxalovinates, carbamates, carbovinates, etc., solubles. On ne peut pas supposer que l'acide sulfobenzidique soit un sulfate acide; pourquoi admet-on que l'acide sulfovinique en est un?

Tous ces corps paraissent avoir la même constitution.

Voici cependant comment il faudrait les formuler dans la théorie des radicaux :

Acides

sulfamique.....	$(SO^2 + H^4N^2) + (SO^3 + H^2O)$;
sulfanilique.....	$(SO^2 + C^{12}H^{12}N^2) + (SO^3 + H^2O)$;
sulfonaphtalique.....	$C^{20}H^{14} + S^2O^5 + H^2O$;
sulfonaphtalique nitré.	$(C^{10}H^5)S^2O^5 + (N^2O^5 + OC^{10}H^4) + H^2O$;
sulfonaphtal. chloré..	$(C^{10}H^5)S^2O^5 + (Cl^2 + C^{10}H^4) + H^2O$;
sulfovinique.....	$(SO^3 + OC^4H^{10}) + (SO^3 + H^2O)$.

Voici une autre preuve de l'analogie des éthers avec les amides, les benzides, les naphtalides, etc.

Dans la théorie de l'éthyle, l'acide succino-vinique serait un succinate acide, et correspondrait au succinate acide d'ammonium.

Dans la théorie des diamérides, il correspondrait à l'acide succinamique.

Lorsqu'on fait perdre 1 atome d'eau au succinate acide, au sulfate acide, au phtalate acide, au camphorate acide, etc., d'ammonium, on obtient les acides monobasiques, succinamique, sulfamique, phtalamique, camphoramique, etc.;

donc, si l'acide succino-vinique correspond au succinate acide d'ammonium, en perdant 1 atome d'eau, il devra donner un nouvel acide analogue à l'acide succinamique.

Lorsqu'on fait perdre 1 atome d'eau aux acides succinamique, camphoramique, phtalamique, phtalanilique, etc., on obtient des corps neutres qui sont la succinimide, la camphorimide, la phtalimide, le phtalanil, etc.; donc, si l'acide succino-vinique est analogue à l'acide succinamique, il devra donner un corps neutre en perdant 1 atome d'eau. Or, c'est précisément ce qui arrive; donc l'acide succino-vinique n'est pas un succinate acide, puisque l'acide succinamique n'en est pas un.

Cependant je ne me le dissimule pas, la théorie de l'éthyle, en adoptant les modifications que j'ai proposées, en considérant l'alcool comme un oxyde biéthylique, en comparant l'éthyle à l'hydrogène et en le représentant en combinaison par Et et libre par Et^2, cette théorie, dis-je, nous donne de la composition des éthers une idée si simple, qu'elle mérite d'être prise en sérieuse considération.

En commençant ce chapitre, j'ai dit que, avant de chercher si les éthers renferment de l'éthyle, il fallait d'abord savoir si ce sont des sels; dans le cas où ils devraient être rangés dans cette catégorie, il faudrait donc les considérer comme des *sels non diabasiques*. Mais n'y a-t-il pas contradiction dans ces termes; est-ce que la propriété caractéristique d'un sel n'est pas précisément d'être diabasique? On voit que, pour résoudre la question soulevée par la théorie des éthers, il faut non-seulement savoir d'abord si ce sont des sels, mais remonter encore plus haut, et déterminer rigoureusement ce qu'on entend par ce mot *sel*.

Combien nous sommes loin d'être d'accord sur la valeur des termes sur lesquels roule toute la chimie!

Un sel, dit-on ordinairement, est le produit de l'union d'un acide avec un oxyde; et voici M. Baudrimont qui

avance que le plomb est un sel. Une pareille opinion ne mérite pas une réfutation, dira-t-on. Remarquons d'abord que la définition précédente ne s'applique ni aux chlorures, ni aux sulfures, etc. La suivante serait plus générale : un sel est un type moléculaire qui renferme un métal ou de l'hydrogène, *métal* qui est susceptible d'être remplacé, à l'aide de la double décomposition immédiate, par un autre métal ou par de l'hydrogène, *hydrogène* qui peut être remplacé par un métal quelconque. En conséquence, le sulfate de potasse, le chlorure d'hydrogène, le sulfure de potassium et le sulfure d'hydrogène sont des sels. Les sulfures d'antimoine, de plomb et de fer, malgré leur aspect métallique, sont encore des sels ; personne ne le conteste. Le phosphure d'antimoine et par conséquent aussi l'arséniure d'antimoine sont des sels. En quoi l'arséniure d'antimoine diffère-t-il des alliages d'antimoine? Les alliages sont donc des sels. Si maintenant nous remplaçons dans l'arséniure d'antimoine l'arsenic par un corps analogue, par de l'antimoine même, nous aurons de l'antimoniure d'antimoine; donc l'antimoine métallique est un sel, et lorsqu'on met l'arsenic en sa présence il se fait une double décomposition saline qui doit se représenter par

$$Sb\,Sb + As\,As = Sb\,As + Sb\,As.$$

Ne sommes-nous pas arrivés à la même conclusion avec les dyades; n'avons-nous pas vu que l'hydrogène est de l'hydrure d'hydrogène, le chlore du chlorure de chlore, etc. ?

Si les phosphures, les arséniures, les sulfures sont des sels, est-ce que les azotures n'en sont pas? Est-ce que l'azoture trimercurique n'est pas un sel; n'en est-il pas de même de l'azoture bi et monomercurique, et, par conséquent, de leur correspondant l'azoture trihydrique? Ainsi, comme nous l'avons déjà dit ailleurs, l'ammoniaque est un sel d'hydrogène, par conséquent un acide tribasique.

Qui osera trancher la question en disant : ce qui est à droite est un sel, ce qui est à gauche n'en est pas ?

En résumé, si le nitrate d'éthyle est un sel, il faudra lui donner la formule des nitrates; si ce n'est pas un sel, on devra le noter comme les diamérides. Ainsi, pour moi, la question que j'agite n'est pas théorique, mais d'expérience : les éthers sont-ils des sels? Leur notation, leur classification, leur nomenclature dépendent de la solution de cette question. Quant aux objections que j'ai faites sur la solubilité du sulfovinate de barium, elles tomberaient immédiatement s'il était démontré qu'il peut exister des sels non diabasiques; car il serait facile, dans ce cas, de prouver que le sulfovinate de barium doit être soluble, qu'il ne doit pas se décomposer en sulfate d'éthyle et en sulfate de barium; enfin que le sulfate de soude ne doit pas former directement un sel double avec du sulfate d'éthyle.

Rhyzonyles.—Parmi ces radicaux nous rangeons le cyanogène, le sulfocyanogène, le ferrocyanogène, le mellon, les radicaux de Davy, comme SO^2,SO^4, etc.

Il existe une foule de types chimiques binaires, ternaires, quaternaires, etc., qui peuvent échanger les métaux qu'ils renferment contre d'autres métaux; ce sont les types salins. Lorsqu'on met deux types de ce genre en contact l'un avec l'autre, comme le chlorure de barium et le margarate de potassium, les deux métaux se remplacent réciproquement, et l'on obtient un chlorure de potassium et un margarate de barium. De ce fait, quelques chimistes tirent deux conséquences : la première, que le potassium est analogue au barium qu'il remplace; la seconde, que le margarogène ou $C^{34}H^{66}O^4$ est analogue au chlore qu'il remplace. Cette dernière conséquence me paraît aussi juste que la suivante :

Voilà deux polyèdres, l'un à quatre faces, l'autre à cent faces. On enlève à l'un et à l'autre une arête, on transporte

l'arête du premier à la place de l'arête du second, et réciproquement. Les deux arêtes échangées, remplissant les mêmes fonctions, on en conclut que les deux polyèdres, lorsqu'ils sont l'un et l'autre privés d'une arête, sont analogues. Telle est, au fond, la théorie de Davy. Si tous les chimistes ne l'admettent pas, dans toutes les circonstances, presque tous l'appliquent aux cyanures, aux sulfocyanures, aux mellonures et à d'autres sels.

Quant à moi, j'avoue que je ne comprends pas cette distinction; je ne vois pas en quoi les sulfocyanures diffèrent des cyanates, les mellonures des cyamélurates; et ce que je conçois encore moins, c'est de voir établir une distinction entre les sulfocyanures et les cyanates, tandis qu'on n'en établit pas entre les sulfocarbonates et les carbonates.

Tous les raisonnements qu'on a faits pour admettre des radicaux de ce genre, sont aussi solides que les suivants :

Voici un groupe moléculaire PO^4M^3, c'est un phosphate; M^3 pouvant être remplacé par K^3, F^3, Mn^3, etc., on en conclut que les atomes y ont cette disposition $PO^4 + M^3$, et que par conséquent PO^4 est un radical analogue à l'azote qui donne aussi des sels tribasiques $N + M^3$.

Mais comme on peut remplacer O^4 par S^4, Se^4, on doit admettre l'existence du groupement suivant :

$$PM^3 + O^4;$$

et comme, d'un autre côté, on peut remplacer PM^3 par SM^2 pour faire un sulfate, il faut admettre que PM^3 est analogue à SM^2.

Nous pouvons encore remplacer le phosphore par l'arsenic ou l'antimoine; il faut donc représenter les phosphates par

$$P + O^4M^3....$$

Que les cyanures soient constitués ainsi $CN + M$, ou ainsi $CM + N$, $MN + C$, ou de cette manière $\begin{matrix} C \\ N\,M \end{matrix}$, je de-

mande en quoi l'action que les métaux, les acides, les oxydes et les sels exercent sur eux, deviendra-t-elle plus claire, en quoi les phénomènes seront-ils plus compréhensibles.

A la rigueur, je concevrais qu'on représentât l'acide margarique par

$$C^{34}\,H^{66}\,O^{4} + H^{2},$$

attendu que sur les 68 atomes il y en a deux qui se comportent autrement que les autres. Mais dans les cyanures je ne vois aucun motif pour séparer l'hydrogène ou le métal du carbone et de l'azote.

A cela on répond que le cyanogène existe libre, qu'il est analogue au chlore. L'analogie qu'on remarque entre ces corps est du même ordre que celle qui existe entre le chlore et le margarogène. En quoi le cyanogène se comporte-t-il comme le chlore? Est-ce que celui-ci, mis en présence de l'eau, donne un composé analogue à l'oxamide ou à l'oxalate d'ammoniaque; est-ce qu'il se combine avec l'hydrogène sulfuré? est-ce que les cyanates ou les fulminates sont analogues aux hypochlorites ou aux chlorates? comment peut-on voir dans les fulminates des combinaisons du cyanogène, tandis qu'on sait que ces sels, obtenus par l'action de l'acide nitrique sur l'alcool, fulminent comme les picrates, et renferment, par conséquent, l'azote à l'état de NO ou de NO^{2}, et non à l'état de cyanogène?

Je reviendrai plus loin sur l'existence du cyanogène, et celle des radicaux en général.

M. Liebig considère l'oxyde de carbone comme un radical.

Celui-ci ayant une composition qui le distingue de tous les autres, je vais m'y arrêter pendant quelques instants.

Lorsqu'on jette un coup d'œil sur tous les corps composés, on en aperçoit un très-grand nombre dont tous les atomes sont pairs, comme dans l'acide acétique $C^{2}\,H^{4}\,O^{2}$, l'acide butyrique $C^{4}\,H^{8}\,O^{2}$, etc. Mais ce qu'il y a d'assez

remarquable, c'est que ces formules divisibles n'appartiennent qu'à des corps qui renferment des monades et des dyades. Je n'en connais pas une seule semblable parmi les corps qui ne sont composés que de monades, comme SO^2, SO^3, TeO^2, TeO^3, TeS^2, TeS^3, CO, CO^2, CS^2, SiO ou SiO^2, etc. (1).

J'ai déjà dit que tous les radicaux ayant des formules contraires à la loi des nombres pairs ne peuvent pas exister libres, à moins de se doubler au moment où on veut les mettre en liberté: tel est, par exemple, le cacodyle C^2H^6As qui, libre, devient $C^4H^{12}As^2$; ce qui revient à dire que les radicaux en combinaison occupent 1 volume, comme l'hydrogène qu'ils remplacent. Donc tout radical libre doit être divisible (2). Or, l'oxyde carbone libre CO occupe 2 volumes et il est indivisible; donc, si c'est un radical, il ne peut dans aucun cas remplacer l'hydrogène, le chlore, un métal ou une dyade quelconque. Reste à savoir s'il pourrait jouer le rôle du carbone, de l'oxygène ou du soufre, c'est-à-dire d'une monade; mais, dans cette hypothèse, il faudrait admettre que CO ou 2 volumes peuvent jouer le rôle de O ou de 1 volume: c'est une chose dont nous n'avons pas encore d'exemple en chimie.

---

(1) On peut encore remarquer qu'il n'y a pas de corps composés formés par trois monades différentes. Les composés qui ne renferment que des dyades paraissent être également indivisibles, comme NH^3, ClH, Cl^3P, Cl^5P, PCl^3N, etc. On pourrait citer les phosphures solide et liquide d'hydrogène P^4H^2 et P^2H^2; mais rien ne nous prouve que ces formules soient exactes. L'iodure de phosphore P^2I^4 ferait exception.

(2) Ceci ne peut être vrai que pour les radicaux didymiques, et peut ne pas l'être pour les radicaux dioïques. Ainsi le telluréthyle $C^4H^{10}Te$ est indivisible, et, sous cette forme, il se combine avec Cl^2, comme le stibéthyle. C'est probablement un radical dioïque formé de

$$\begin{pmatrix} C^2H^5 \\ C^2H^4Te \end{pmatrix} + H^2 \quad \text{ou} \quad \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^4Te \end{matrix};$$

ce qui fait supposer qu'il peut exister un autre telluréthyle,

$$(C^2H^4Te)^2 + H^2 = (C^2H^5Te)^2,$$

et qui, sous l'influence du chlore, devrait se diviser en deux, en donnant le chlorure $C^2H^5Te + Cl$.

Je ne m'arrêterai pas à examiner si les milliers de radicaux et de copules qui sont admis dans l'école de Berzelius (*voyez* son dernier Traité de chimie, celui de M. Lœwig, etc.) doivent être considérés comme tels. Avant de leur accorder le droit d'asile dans la science, j'espère que l'*eurhyzène* jouira d'abord de cette faveur.

Il y a quelques années, j'ai fait l'annonce suivante :

« Je viens de découvrir un radical que j'appellerai eu-
» rhyzène et que je représenterai par Eu^2 analogue à Cl^2.
» Je passerai, pour le moment, sa composition sous si-
» lence, et je me bornerai à indiquer sa préparation et ses
» principales combinaisons.

» On le prépare en traitant l'acide eurhyzhydrique par
» le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique; on a

$$SO^3 + Mn^2O^2 + Eu^2H^2 = (SO^3 + O\,Mn^2) + H^2O + Eu^2.$$

» L'eurhyzène, mis en contact avec le potassium, donne
» de l'eurhyzure potassique Eu K; et ce sel traité par l'a-
» cide sulfurique donne de l'acide eurhyzhydrique,

$$SO^4H^2 + 2\,Eu\,K = SO^4K^2 + 2\,Eu\,H.$$

» Chauffe-t-on cet acide avec du potassium; il se dégage
» de l'hydrogène et il se forme de l'eurhyzure potassique.

» Lorsqu'on verse sur du chloroforme une petite quan-
» tité d'eau et d'acide eurhyzhydrique, on obtient un corps
» chloré analogue au chloroforme,

$$CH\,Cl^3 + H^2O + H\,Eu = CH\,\frac{O}{Eu} + H^2Cl^2;$$

» c'est l'acide eurhyzide-formylique.

» Si l'on traite le chloroforme par l'acide eurhyzhydrique
» seul, on obtient un eurhyzure de carbone analogue au
» chlorure de carbone formylique,

$$CH\,Cl^3 + H^2Eu^2 = C\,Eu^2 + 3\,Cl\,H.$$

» L'eurhyzure potassique donne avec le chlorure de » benzoïle du chlorure potassique et de l'eurhyzure ben- » zoïque. On obtient également de l'eurhyzure de méthyle, » d'éthyle, etc. L'eurhyzène peut enlever directement l'hy- » drogène à un très-grand nombre de substances orga- » niques, et sa ressemblance avec le chlore va tellement » loin, qu'il forme avec l'acide sulfureux un corps ana- » logue à l'oxychloride sulfurique, SO^2Eu^2, et avec l'oxyde » de carbone un composé analogue à l'oxychloride carboni- » que, soit $CO\,Eu^2$.

» Enfin, non-seulement il existe libre, mais encore en » combinaison; comme tous les radicaux, il renferme un » nombre impair de dyades. »

En annonçant ma découverte à plusieurs personnes, je leur demandais si l'eurhyzène n'avait pas plus de titres que le cyanogène pour être admis au rang des radicaux. Il me fut répondu affirmativement. Mais, lorsque j'ajoutai que ce radical n'était autre chose que de l'eau oxygénée, alors on ne voulut plus lui reconnaître de droits à ce titre.

Est-ce que l'admission des radicaux dans la science dépendrait, comme celle des acides bibasiques, non de leurs propriétés, mais de l'autorité dont jouit le chimiste qui en fait la proposition?

THÉORIE DES RÉSIDUS.

Lorsqu'on fait agir l'acide nitrique sur la benzine, il se forme de l'eau et de la nitrobenzide. M. Gerhardt admet que, l'oxygène de l'eau étant fourni par l'acide, tout l'hydrogène doit provenir de la benzine; il suppose, de plus, que le reste des éléments de l'acide ou NO^2H forme un groupe en présence du reste des éléments de la benzine ou C^6H^4 qui forme un autre groupe; de sorte que la nitrobenzide est formée de deux résidus, comme cette formule l'indique : NO^2H, C^6H^4.

Il admet de même que, après avoir fait agir l'ammoniaque sur le chlorure de benzoïle, on obtient de la benzamide, formée d'un résidu benzoïque et d'un résidu ammonique. Le même raisonnement pouvant s'appliquer à toutes les amides, aux éthers, aux anilides, etc., on voit que, pour M. Gerhardt, les corps copulés seraient des combinaisons qui renferment, à l'état de groupes distincts, les résidus des corps qui ont servi à les former.

Il existe un doute sur cette théorie : M. Gerhardt veut-il indiquer par ses formules l'arrangement des atomes dans les corps copulés, ou bien veut-il simplement représenter le mode de formation de ceux-ci? C'est, ce me semble, cette dernière opinion qui doit être admise, car M. Gerhardt commence par déclarer qu'il nous est impossible de connaître l'arrangement des atomes, et qu'il faut employer des formules brutes pour représenter leur composition. On ne doit donc voir dans les formules à résidu qu'un procédé destiné, dans certains cas, à faire ressortir les analogies et à comparer les réactions.

D'ailleurs, en considérant les formules à résidu comme l'expression d'une théorie sur l'arrangement des atomes, on tombe immédiatement dans les mêmes embarras qu'avec les formules à copules et à radicaux. Les mêmes questions reviennent toujours ; seulement, au lieu de demander quelles sont les copules, quels sont les radicaux, il faut demander quels sont les résidus qui existent dans tel ou tel corps ; quelles fonctions remplissent-ils ; peuvent-ils exister libres ?

Je prends comme exemple la benzamide ; on la prépare 1° avec le chlorure de benzoïle et l'ammoniaque, et l'on a pour résidu

$$\begin{array}{l} C^7H^5OCl + H^2N \\ \quad - Cl - H = \\ \hline C^7H^5O \quad + H^2N \end{array} ;$$

2° avec l'acide benzoïque et l'ammoniaque, et l'on a pour résidu

$$\frac{C^7 H^6 O^2 + H^3 N}{-O - H^2 =} \; ;$$
$$C^7 H^6 O + HN$$

c'est-à-dire que, dans le premier cas, les deux résidus sont le benzoïle et l'amide, et dans le second l'hydrure de benzoïle et l'imide.

Voyons encore l'acide sulfonaphtalique; préparé à l'aide de l'acide sulfurique et de la naphtaline, il doit renfermer deux résidus d'après cette équation :

$$\frac{SO^4 H^2 + C^{10} H^8}{-O \quad - \quad H^2 =} .$$
$$SO^3 H^2 + C^{10} H^8$$

On peut aussi préparer cet acide à l'aide de l'anhydride sulfurique et de la naphtaline; mais, dans ce cas, l'acide sulfonaphtalique ne renferme plus de résidu, c'est le résultat simple de l'union de l'anhydride à la naphtaline.

Comme on le voit, la question est aussi épineuse que celle des radicaux.

DES TYPES CHIMIQUES.

L'idée des types chimiques s'est peu à peu introduite dans la science, à mesure que celle-ci a fait des progrès. A la rigueur, on pourrait l'attribuer aux premiers chimistes qui se sont servis de ces expressions : pyrite de fer, pyrite de cuivre, couperose blanche, bleue et verte, ou bien de celle-ci : sulfure de cuivre, sulfure de fer. Cependant, telle que nous la concevons aujourd'hui, cette idée est dépendante de la théorie atomique, et par conséquent il faut en chercher l'origine dans les écrits du chimiste qui, le premier, a représenté la composition de deux sels du même genre par deux formules semblables. Il est certain que

Berzelius, en attribuant aux sulfates, aux séléniates et aux chromates les formules SO^3+OM, SeO^3+OM, CrO^3+OM, avait une idée parfaitement nette des types chimiques. Il en est de même des personnes qui ont rapproché les chlorates des bromates et des iodates, les chlorures des bromures et des iodures. M. Mitscherlich est venu donner plus de relief à cette idée par sa découverte de l'isomorphisme.

Néanmoins on a toujours laissé quelque chose d'indécis dans cette question; les termes n'ont pas été nettement définis, et l'on s'est contenté de considérer, d'une manière assez vague, comme appartenant à un même type chimique, les composés qui renferment le même nombre d'atomes et qui présentent une certaine analogie dans leurs propriétés.

M. Baudrimont, qui le premier, je crois, s'est servi de cette expression type chimique, considère, avec Berzelius, les sulfates, les séléniates, les tellurates et les chromates comme des sels d'un même type, mais avec cette différence qu'il emploie des formules brutes et représente, par conséquent, l'arrangement atomique des sels précédents par RO^4M.

En effet, l'idée des types paraît être, au premier abord, indépendante de toute théorie sur l'arrangement des atomes. Car, qu'on note les sulfates ainsi, SO^4M, ou ainsi, SO^3+OM, peu importe; du moment qu'on note tous ces sels de la même manière, on admet qu'ils appartiennent à un même type. Telle paraît aussi avoir été l'idée de M. Dumas, lorsque, il y a quelques années, il a appelé l'attention des chimistes sur ce sujet.

Mais la question est loin d'être aussi simple; elle est entourée de mille difficultés, et établir une théorie des types, c'est établir une classification chimique basée sur le nombre, la nature, les fonctions et l'arrangement tant des atomes simples que des atomes composés.

Je suppose, en effet, qu'on demande si les chlorures et les oxydes appartiennent à un même type. On ne peut pas faire une question plus simple, et cependant les chimistes, qui représentent ces composés par OM et ClM, admettront l'identité du type, tandis que d'autres personnes qui les représentent par OM et Cl^2M, ou bien, comme M. Gerhardt, par OM^2 et ClM, rejetteront cette identité. Il n'y aura même pas accord entre les chimistes qui admettent les formules OM et ClM; car pour les uns, l'oxygène et le chlore jouant le même rôle, et pour les autres cela n'étant pas, il y aura identité de type dans le premier cas, et non dans le second.

Ceci paraîtra plus évident dans l'exemple suivant: On demande si les cyanates et les sulfocyanures appartiennent à un même type. Cela ne fera pas de doute pour les chimistes qui considèrent que l'oxygène, le soufre et le sélénium sont des corps équivalents. Mais on sait que tout le monde n'est pas d'accord là-dessus, et que, en général, on attribue ce type $Cy^2O + OM$ aux cyanates, et cet autre $Cy^2S^2 + M$ aux sulfocyanures.

Aux chimistes qui admettent l'équivalence des fonctions des corps simples que je viens de citer, qui considèrent les éthers carboniques sulfuré, bisulfuré, trisulfuré et non sulfuré CO^3E^2, $C\,\overset{O^2}{S}\,E^2$, $C\,\overset{O}{S^2}\,E$, CS^2E^2 comme appartenant à un même type, on demande s'il doit en être de même de l'hyposulfite, du quintisulfure et du sulfate de potassium, $S^5 + K$, $\overset{S^2}{O^3} + K$ et $\overset{S}{O^4} + K$. Les réponses ne s'accorderont certainement pas.

J'ai dit que l'idée des types chimiques paraissait être indépendante de toute théorie sur l'arrangement des atomes. Cela est parfaitement vrai, jusqu'à un certain point. Mais s'il n'est pas nécessaire de connaître cet arrangement pour les deux corps que l'on compare, il faut néanmoins savoir

s'il est le même ou non, quel que soit d'ailleurs cet arrangement. La question ainsi posée, et l'état actuel de nos connaissances ne nous permet pas de la poser autrement, se trouve singulièrement simplifiée, car nous n'avons plus à nous préoccuper de l'arrangement des atomes, mais seulement de savoir s'il est le même ou non, dans tel et tel corps.

Néanmoins de nombreuses difficultés entourent encore ce sujet; c'est ce qu'on va voir par les questions suivantes :

L'alun de potasse et celui d'ammoniaque, isomorphes, susceptibles de cristalliser ensemble en toutes proportions, appartiennent-ils au même type?

Tout le monde admet que les carbonates de chaux et de magnésie, qui sont isomorphes et qui renferment le même nombre d'atomes, sont moulés sur le même type. En est-il de même pour la dolomie?

On ignore quel est l'arrangement des atomes dans les acétates; on veut seulement savoir s'il est le même dans l'acétate de potasse et dans celui d'éthyle.

On veut savoir si l'acétate d'éthyle et celui de méthyle appartiennent à un même type. Si on se prononce pour l'affirmative, ce ne peut être qu'à la condition d'admettre, dans ces deux éthers, l'existence de deux groupes, l'éthyle et le méthyle, ou l'éthérène et le méthylène. Mais alors l'oxyde d'éthyle, de méthyle, d'amyle, etc., doivent appartenir à un même type; même conclusion pour le méthylène, l'éthérène, l'amylène, etc.; même conclusion pour les acides formique, acétique, butyrique, margarique, etc. : par conséquent, le formiate de méthyle et le margarate d'amyle doivent être rangés dans le même type.

On ne peut pas toucher un corps sans soulever une difficulté. Qui dit identité de type, dit même arrangement atomique. Le carbonate de chaux ne cristallisant pas comme celui de baryte, peut-on dire qu'ils appartiennent au même type? Si l'on répond oui, comment concevoir que deux

corps qui ne cristallisent pas de même, qui par conséquent n'ont pas le même arrangement atomique, aient néanmoins le même type? C'est contradictoire; ou bien il faut admettre que deux corps peuvent avoir le même type sans avoir le même arrangement. Alors qu'est-ce qu'un type?

En m'occupant de ce sujet, j'ai apporté moi-même une profonde modification dans l'idée qu'on s'était formée sur les types : de l'ammoniaque et du soi-disant iodure d'azote on faisait deux types différents; de l'éthérène et des éthérènes chloré, bichloré, trichloré et quadrichloré on en faisait cinq autres. J'ai exposé précédemment mes idées sur ce sujet et je n'ai pas à y revenir, si ce n'est pour faire voir les nouvelles difficultés qu'il soulève.

Je suppose qu'on soit d'accord avec moi, et qu'on admette que le chlore, en se substituant peu à peu à l'hydrogène dans l'éther carbonique, ne change pas le type de celui-ci; je demande alors s'il doit en être de même dans tous les cas, par exemple lorsque la liqueur des Hollandais et l'éther hydrochlorique bichloré se chlorurent complétement? Si l'on dit oui, on se trouvera immédiatement arrêté par une difficulté d'un nouveau genre.

L'éther hydrochlorique bichloré et la liqueur des Hollandais, étant isomères, ne peuvent avoir le même arrangement atomique, ou le même type. Si, en se perchlorurant, l'éther hydrochlorique conserve son arrangement, si la liqueur des Hollandais conserve aussi le sien, dans l'un et l'autre cas, on devra obtenir deux chlorures de carbone C^2Cl^6 isomères, possédant, l'un l'arrangement de l'éther hydrochlorique, l'autre celui de la liqueur des Hollandais. Or, comme cela n'arrive pas, comme les deux chlorures de carbone sont identiques, il faut donc que, à un certain moment, le type de l'un des corps employés se soit brisé pour se reformer sur celui de l'autre.

Outre cette modification, j'en ai apporté deux autres qui sont loin d'être adoptées par les chimistes; je me borne à

les rappeler. La première consiste à faire rentrer dans un même type les sels ferreux et ferriques, chromeux et chromiques, etc.; et la seconde, à attribuer le même type à certains corps simples et à certains corps composés, comme le chlore, l'hydrogène et l'acide chlorhydrique.

M. Dumas est venu, à son tour, apporter de nouvelles modifications à l'idée que nous avions des types chimiques. Mais, ayant traité ce sujet plutôt en poëte qu'en savant, il en résulte qu'il est difficile de saisir exactement sa pensée, et qu'on peut tirer de sa théorie des conséquences qu'il serait le premier à repousser.

M. Dumas admet que non-seulement les corps chlorés, mais encore les corps oxydés, appartiennent au même type que les substances hydrogénées dont on peut les faire dériver par substitution équivalente: ainsi, pour lui, l'alcool et l'acide acétique appartiendraient, malgré la différence de leurs propriétés, à un même type. Il faudrait par conséquent en conclure que l'acide carbonique CO^2 appartient au type gaz des marais CH^4, l'alcool C^4H^6O au type C^2H^4, l'acide tartrique $C^4H^6O^6$ au type C^4H^{10}, etc. Cependant nous voyons que, un peu plus tard, il a admis un type alcool et un type acétique différents l'un de l'autre.

Que cette statue soit en bronze, en marbre ou en ivoire, peu importe la matière, dit M. Dumas; c'est toujours la même statue, le même type.

En effet, peu importe que ce sulfate soit un sel de cuivre, de plomb ou de fer; il appartient toujours au type sulfate.

Mais où faut-il s'arrêter; le sulfate d'ammoniaque, l'éther sulfurique, l'alun, appartiennent-ils au type sulfate? alors qu'est-ce qu'un type? Toutes les difficultés que j'ai signalées plus haut surgissent de nouveau.

Si l'hydrogène joue le rôle des métaux, si le chlore et l'oxygène jouent celui de l'hydrogène, si le soufre et le sélénium jouent celui de l'oxygène, si la matière est indifférente, si nous ne devons tenir compte que du nombre et de

l'arrangement des atomes, alors tous les corps suivants devront appartenir à un même type (en donnant alors aux atomes le poids des équivalents): CO^2, SO^2, CH^2, NO^2, MnO^2, CCl^2, CNH, etc.

M. Dumas ne va certainement pas jusque-là, et il dira que pour que deux corps appartiennent à un même type il ne suffit pas qu'ils renferment le même nombre d'atomes, mais qu'ils doivent avoir le même arrangement. Alors, à quoi reconnaîtrons-nous si les corps que je viens de citer ont ou non le même arrangement?

La théorie de M. Dumas est trop générale; par sa couleur poétique, elle se prête trop aux interprétations: c'est un programme dont nous attendons la réalisation.

DEUXIÈME SECTION.

CONSTRUCTION DE LA SÉRIE. — CLASSIFICATION DES SÉRIES.

CONSTRUCTION DE LA SÉRIE.

Il nous sera facile maintenant de revenir de la théorie à l'expérience: pour cela, nous dirons tout simplement que les composés d'une même série renferment le même nombre d'atomes de carbone, qu'ils se métamorphosent facilement les uns dans les autres, et qu'ils ont une composition telle, qu'on peut la représenter:

Celle des premiers, par un carbure d'hydrogène et par ses dérivés chlorés, bromés, nitrés, etc., que nous nommerons des nuclénides;

Celle des seconds, par une nuclénide, plus 1, 2 ou 3 molécules d'une des dyades suivantes: H^2, Cl^2, Br^2, I^2, Fl^2;

Celle des troisièmes, par une nuclénide, plus 1, 2 ou 3 molécules d'une des monades suivantes: O, S, Se, Te;

Et celle des quatrièmes, par une nuclénide, plus H^2O, H^2S, H^2Se, ou H^2Te.

A cette série nous ajouterons encore une catégorie qui comprendra les *Anhydrées*, dont la composition peut se représenter par une monadie, moins $\frac{1}{2}$, 1 et 2 Aq, et que nous partagerons :

1°. En *anhydrides*, ce sont des monadées moins une quantité d'eau, qui représente précisément la capacité de saturation de ces dernières ;

2°. Et en *dianhydes*, ce sont des monadées, moins une quantité d'eau, qui représente le double de la capacité de saturation de ces dernières.

Ainsi, l'acide acétique monobasique donne un anhydride, $C^2H^4O^2 - \frac{1}{2}Aq$, ou $2C^2H^4O^2 - Aq$ (*) ; l'acide formique monobasique une dianhyde, $CH^2O^2 - Aq$; l'acide carbonique bibasique un anhydryde, $CH^2O^3 - Aq$; et l'acide lactique bibasique, mais acide d'un autre genre, donne un anhydride et une dianhyde, $C^6H^{12}O^6 - Aq$ et $- 2Aq$.

Voilà les principales divisions qui sont comprises dans la première partie de la série ou dans les *aplônes*.

La seconde partie renferme les *diamérones* ; celles-ci sont formées par l'union des aplônes d'une même série ou de plusieurs séries différentes, avec ou sans élimination d'eau ou d'acide chlorhydrique.

Nous avons dit que les halo et les hydrodiamérides, pour ne prendre que les cas les mieux connus, renferment les résidus des corps qui ont servi à les former. S'il n'y avait qu'un seul procédé général pour préparer ces diamérides, il nous serait très-facile de faire une hypothèse sur leurs résidus et de nous en servir pour les classer. Mais nous savons qu'un même corps peut se préparer d'après plusieurs procédés différents, et que, par conséquent, nous y pouvons

(*) La place des anhydrides monobasiques n'est pas là, ce sont des diamérides ; mais, soit pour faire un sacrifice à l'habitude, soit provisoirement, on pourrait les laisser avec les autres anhydrées.

supposer tel ou tel résidu, et même n'en pas admettre du tout, comme dans l'acide sulfobenzidique, qui se prépare par l'union directe de l'anhydride sulfurique avec la benzine, sans élimination d'eau.

Cependant nous pouvons tourner la difficulté en recourant à une convention très-simple que voici :

Pour déterminer la nature d'une diamérone, nous prendrons l'eau comme pierre de touche, c'est-à-dire que nous constaterons si, dans la préparation de cette diamérone, il se sépare ou non de l'eau, et quelle en est la quantité; ou bien, ce qui revient au même, nous constaterons quelle est la quantité d'eau qu'elle absorbe pour se dédoubler.

Nous choisissons l'eau, parce qu'elle représente les acides, c'est l'acide hydrique; parce qu'elle représente les bases, c'est l'oxyde d'hydrogène; d'où il suit qu'elle représente également les sels, car elle se prête, exactement comme eux, à la double décomposition saline.

Nous choisissons l'eau, parce qu'elle renferme les deux éléments extrêmes, l'oxygène et l'hydrogène, qui, à eux seuls, tiennent lieu, dans les composés organiques, de tous les autres corps simples, moins le carbone et les analogues de l'azote.

Enfin, nous choisissons l'eau, parce que c'est en sa présence que se font toutes les réactions dans les corps organisés, et que, dans nos laboratoires, elle prend, le plus souvent, part aux métamorphoses, soit en se combinant avec les corps qui sont en sa présence, soit en se séparant de ceux avec lesquels elle est combinée.

Ayant ainsi pourvu au choix de notre pierre de touche, il nous en reste un autre tout aussi important à faire; c'est celui de la préparation, ou de l'équation du corps que nous voulons *essayer*. Mais il est tout fait, car il nous est impossible, maintenant, de choisir une autre équation que celle dans laquelle nous verrons figurer l'eau.

Il est vrai que, parmi les diverses équations de prépara-

tion de certaines diamérides, on n'en rencontre pas toujours une qui contienne de l'eau; mais il est facile de transformer, par la pensée, ces équations en une autre qui en renferme. Ainsi, à l'équation de préparation du phospham, qui n'a encore été obtenu que par l'action du chloride phosphorique sur l'ammoniaque, on peut substituer la suivante :

$$PO^4H^3 + 2H^3N - 4Aq = PHN^2,$$

qui représente le phospham comme un produit de l'action de l'acide phosphorique sur l'ammoniaque, avec élimination d'eau.

Il serait également possible de ramener les équations des halodiamérides à des équations hydratiques, comme la suivante par exemple, qui représente celle du chlorophosphure d'azote :

$$PO^4H^3 + \begin{matrix} Cl\,H \\ Cl\,H^4N \end{matrix} - 4Aq = P\,Cl^3N;$$

mais il est beaucoup plus simple de la rapporter au chlorure de phosphore, et de faire des halodiamérides une classe à part.

Après avoir ramené la formation des hydrodiamérides à un seul procédé, il nous sera facile de les classer, ou plutôt notre classification est toute faite, car nous n'avons qu'à transporter ici notre grand casier des diamérides (*voyez* Action des acides sur les substances organiques), puis à disposer chaque case en ligne droite, avec son étiquette qui servira de définition aux corps qu'elle renferme.

A la suite de ce casier, nous ajouterons quelques divisions qui se trouvent dans le tableau suivant :

I. Hydrodiamérides et diamérides (1).
- Diamérines ou alcaloïdes.... par A + B ou B + B′;
- Diaméramides. par A + B;
- Diaméracides.. par A + (A′ ou B);
- Diamérées.... par B + B′;
- Syndiamérides. par n (A + B).

II. Halodiamérides.

III. Paradiamérides.
- Adelphes...
  - diadelphes;
  - triadelphes;
  - polyadelphes.
- Synhétères.

Les diamérines sont alcalines, les diaméramides sont neutres, les diaméracides, comme leur nom l'indique, sont acides, les diamérées sont neutres, et les syndiamérides, qui peuvent être neutres, acides ou alcalines, sont formées par la condensation de plusieurs molécules de diamérides en une seule. Ainsi, les acides cyanurique, cyamélurique, mellonhydrique, etc., sont des syndiamérides.

Quant aux paradiamérides, ce sont des corps peu connus, et que je divise, assez arbitrairement, en adelphes ou composés formés par l'union d'aplônes d'une même série, et en synhétères ou composés formés par l'union d'aplônes de deux séries différentes, comme l'acide formiobenzoïlique, $CH^2O^2 + C^7H^6O$.

Les diadelphes renferment deux aplônes égales ou différentes d'une même série, comme la benzoïne, $2C^7H^6O$, et la quinone verte, $C^6H^4O^2 + C^6H^6O^2$.

Les triadelphes et les polyadelphes renferment un plus grand nombre d'aplônes d'une même série.

Les sous-divisions des hydrodiamérides sont celles du

(1) Je me sers ordinairement du nom de diamérides, pour désigner les hydrodiamérides dans la formation desquels il entre au moins un acide. A et A′ désignent les acides, B et B′ les corps non acides.

grand casier ; nous les reproduirons plus loin, dans un tableau général, avec celles des paradiamérides.

CLASSIFICATION DES SÉRIES.

Notre série type étant achevée, nous allons essayer d'en faire une nouvelle avec un autre noyau, avec un autre carbure d'hydrogène, $C^8 H^8$ par exemple. Réunissons donc à ce carbure tous les corps auquel il donne naissance, sans perdre du carbone, et comparons tous ces corps à ceux de la série précédente.

Il pourrait arriver deux choses : ou les membres de la seconde série auraient une composition analogue à celle des membres correspondants de la première, mais leurs propriétés ne se ressembleraient pas ; ou bien, les membres qui auraient des propriétés semblables n'auraient pas une composition analogue.

Ainsi, il se pourrait que l'on eût le parallèle suivant :

	Première série.	Deuxième série.
Hyperhalides.....	$C^{10} H^{10} + Cl^2$	$C^8 H^7 Cl$;
Acides.....	$C^{10} H^{10} + O^2$	$C^8 H^8 + O$;
Alcool.....	$C^{10} H^{10} + H^2 O$	$C^8 H^8 + O^2$;
Aldéhyde.....	$C^{10} H^{10} + O$	$C^8 H^8 + O^4$.

Si les choses étaient réellement ainsi, nous ne retirerions pas un grand avantage de la construction de nos séries ou de nos arbres chimiques ; car, en plaçant l'un à côté de l'autre les deux arbres qui se ressemblent le plus, nous trouverions que les parties analogues n'y remplissent pas les mêmes fonctions. Les racines de l'un et les feuilles de l'autre serviraient à la nutrition ; les organes de la génération seraient représentés, dans l'un, par les étamines, et, dans l'autre, par la corolle, etc.

Mais, lorsque j'ai publié mes premières séries, je me suis appuyé avec confiance sur le principe suivant :

Si à deux corps analogues on fait subir les mêmes métamorphoses, les produits seront encore analogues.

C'est le principe d'analogie, celui qui a conduit le chimiste à qui l'on doit la découverte du second alcool, de la seconde amide, du second acide amidé, à prévoir leurs métamorphoses ainsi que la composition des produits auxquels ils donnent naissance.

Mais, jusqu'où peut-on suivre ce guide sans tomber dans l'erreur; jusqu'à quel point peut-on s'en servir dans une classification?

Voici deux corps analogues, l'acide formique et l'acide acétique : on enlève à tous les deux H^2O^2, qu'on remplace par NH, et l'un des produits est acide (cyanhydrique), tandis que l'autre est neutre (acétonitryle). En voilà deux autres, le bicarbonate et le bicamphorate d'ammoniaque : on leur enlève H^4O^2, et l'un donne de l'acide cyanique, tandis que l'autre donne de la camphorimide. L'acide citrique tribasique reste tel en perdant H^2O, et, dans les mêmes circonstances, l'acide tartrique bibasique devient monobasique, tandis que l'acide alloxanique bibasique se change en un corps neutre.

On reprend ces deux acides bibasiques, camphorique et alloxanique, on les soumet à l'action des mêmes agents : l'un donne une diamide, un acide amidé, une di-imide, etc., l'autre donne un acide mycomélinique, un acide uramilique, de l'uramile, de la murexide, de la murexane, et beaucoup d'autres corps qui ne paraissent offrir aucune analogie avec les produits de l'acide camphorique ou de tout autre acide bibasique.

Je conçois qu'en présence de pareils faits, les chimistes soient très-réservés, et ne se servent de l'analogie que comme d'un indice souvent infidèle.

Cependant j'ai toujours accordé une grande confiance à ce principe, et j'ai été disposé à ne considérer les exceptions que comme des anomalies apparentes qui devaient tôt ou

tard recevoir leur explication et rentrer dans la règle : ainsi, l'on a vu que j'ai élevé des doutes sur la nature des fonctions que l'on attribue aux acides cyanique et cyanhydrique, et l'on verra plus loin que les acides alloxanique et dialurique, malgré l'apparence contraire, se comportent exactement comme l'acide camphorique.

D'un autre côté, il est possible que les caractères sur lesquels on s'appuie, pour décider si deux corps sont analogues ou non, n'aient pas la valeur qu'on leur attribue. Ainsi, autrefois, les naturalistes attachaient une grande valeur à la forme extérieure des animaux et au milieu dans lequel ils vivent, et, en conséquence, ils rangeaient les phoques et les baleines parmi les poissons. Aujourd'hui, on accorde moins de valeur au milieu, plus d'importance à la forme intérieure, et l'on place les animaux précédents dans les derniers rangs des Mammifères. Il y a même des naturalistes qui, à l'examen attentif de l'intelligence et de la main du phoque, sont disposés à lui donner la première place après l'homme.

Autrefois l'aspect métallique avait une grande valeur, et le tellure était placé parmi les métaux. La solubilité et la saveur n'en avaient pas une moins grande ; aussi plaçait-on l'acide borique parmi les sels, et l'on en excluait le carbonate de chaux. Aujourd'hui, on attribue la plus haute importance aux caractères électrochimiques, et, en conséquence, on sépare la trichloraniline neutre de la bichloraniline basique, et l'acide cyanhydrique du nitryle acétique. Quant à nous, nous n'attachons à ces caractères qu'une valeur très-secondaire, puisque nous voyons qu'un même corps, comme le glycocol, peut jouer le rôle d'un acide, d'un alcali et d'un corps neutre.

Si l'on jette un coup d'œil sur l'ensemble de nos séries, on y reconnaîtra un accord remarquable entre la composition et les fonctions des termes correspondants ; et si, çà et là, on rencontrait quelques irrégularités, ce ne serait pas

une raison suffisante pour déplacer les corps qui les offrent, pas plus que c'en serait une de séparer le lis blanc du lis bulbifère, attendu que ce dernier, au lieu de porter ses bulbilles à ses racines, les porte à l'aisselle de ses feuilles.

Plusieurs moyens s'offrent à nous pour classer les séries, ou, ce qui revient au même, pour classer les carbures d'hydrogène.

Remarquons d'abord qu'il n'y a aucun carbure d'hydrogène qui renferme plus de *molécules* ou d'équivalents d'hydrogène que de molécules de carbone, excepté certains hyperhydrènes dont le nombre des molécules d'hydrogène ne dépasse que d'une unité le nombre des molécules de carbone ($CH^2 + H^2$, $C^2H^4 + H^2$, $C^3H^6 + H^2$, etc.); mais nous n'avons pas à nous occuper ici de cette espèce de carbures.

Voici les méthodes qui s'offrent à nous pour classer les séries :

Premièrement. — On pourrait réunir dans un même ordre les carbures qui renferment la même quantité de carbone, et sous-diviser les ordres en séries d'après le nombre des *molécules* d'hydrogène. On aurait alors la division suivante :

1er ordre C.

Première série.

CH^2

IIe ordre C^2.

Première série.	Deuxième série.
C^2H^2	C^2H^4

IIIe ordre C^3.

Première série.	Deuxième série.	Troisième série.
C^3H^2	C^3H^4	C^3H^6

Je reviendrai sur cette méthode dans un instant.

Deuxièmement. — On pourrait réunir dans un même ordre tous les carbures qui offrent le même *rapport* entre

le carbone et l'hydrogène et sous-diviser les ordres en séries d'après le nombre des *molécules* d'hydrogène; ainsi :

1er ordre nCH^2.

1re série.	2e série.	3e série.	4e série.	5e série.
CH^2	C^2H^4	C^3H^6	C^4H^8	C^5H^{10}

IIe ordre nC^2H^2.

1re série.	2e série.	3e série.	4e série.	5e série.
C^2H^2	C^4H^4	C^6H^6	C^8H^8	$C^{10}H^{10}$

IIIe ordre nC^3H^2.

1re série.	2e série.	3e série.	4e série.	5e série.
C^3H^2	C^6H^4	C^9H^6	$C^{12}H^8$	$C^{15}H^{10}$

IVe ordre nC^3H^4.

1re série.	2e série.	3e série.	4e série.	5e série.
C^3H^4	C^6H^8	C^9H^{12}	$C^{12}H^{16}$	$C^{15}H^{20}$

C'est la classification que j'ai adoptée autrefois; elle offre des avantages incontestables pour ce qui regarde le premier ordre. C'est là, en effet, que se trouvent le méthylène, l'éthérène, le propylène, etc., le mélissène; les acides formique, acétique, propionique, etc., mélissique; le méthyle, l'éthyle, le propyle, etc.; le mélissyle.

Je sais que la distribution de cet ordre a été accueillie avec peu de faveur dans le principe, et qu'on a été fort surpris de me voir mettre, l'un à la suite de l'autre, les acides carbonique, formique, margarique et stéarique, de me voir confondre dans une même classe l'acide formique et les acides gras, d'une part, et l'alcool avec l'acide acétique de l'autre. Mais je pense qu'aujourd'hui beaucoup de chimistes reviennent de leur premier jugement et ne sont pas éloignés d'adopter ma distribution.

On sait que les perfectionnements de cet ordre sont dus aux équivalents de M. Gerhardt qui ont permis de redresser

beaucoup d'erreurs, et à M. Dumas qui a donné une liste corrigée de quelques-uns des acides que cet ordre renferme.

Quant aux autres ordres, les avantages qu'ils offrent sont douteux. Aux carbures C^5H^8, $C^{10}H^{16}$, $C^{15}H^{24}$, $C^{20}H^{32}$ on pourrait rattacher les combinaisons du citrène, des essences de térébenthine et de copahu, du carvène, du colophène, des acides pinique et sylvique. Mais ces rapprochements sont trop rares, et pas suffisamment justifiés.

Troisièmement. — En partant de mon premier ordre, M. Gerhardt a adopté un rapport particulier qu'il appelle rapport d'homologie. Deux corps sont homologues lorsqu'ils diffèrent l'un de l'autre par n fois CH^2. Ainsi, les composés suivants, d'une même ligne horizontale, sont homologues :

CH^2, C^2H^4, C^3H^6, C^4H^8,.. ;
C^6H^2, C^9H^4, $C^{10}H^6$, $C^{11}H^8$,...;
CH^2O, C^2H^4O, C^3H^6O, C^4H^8O,....

Voici comment on pourrait justifier, à priori, l'emploi de cette méthode, en partant de mon premier ordre comme d'un rapport parfaitement établi entre le nombre des atomes et les propriétés des corps qui appartiennent à cet ordre. Admettons qu'il soit bien démontré que *si à deux corps analogues* (par conséquent à deux corps correspondants de deux séries de notre premier ordre) on *fait subir les mêmes métamorphoses, les nouveaux produits seront encore analogues;* il est évident que si de $C^{10}H^{20}$ et de $C^{11}H^{22}$ on enlève CH^2, les deux restes C^9H^{18} et $C^{10}H^{20}$ seront et analogues et homologues; que si de $C^2H^4O^2$ et de $C^5H^{10}O^2$ on enlève H^2O, les deux restes seront et analogues et homologues; que si de $C^5H^{10}O^2$ et de $C^6H^{12}O^2$ on enlève CO^2, les deux restes C^4H^{10} et C^5H^{12} seront et analogues et homologues; que si du carbonate de méthyle et du carbonate d'éthyle analogues et homologues on enlève CO^2, les deux restes, alcool méthylique et alcool éthylique,

seront encore et analogues et homologues ; que si de 2 $C^2H^4O^2$ et de 2 $C^4H^8O^2$ on enlève $CO^2 + H^2O$, les deux restes, l'acétone et la butyrone, seront encore et analogues et homologues.

Mon principe, poussé jusque dans ses derniers retranchements, aurait donc dû me conduire à l'homologie. Mais je ne sais pourquoi, je n'ai pas osé l'appliquer dans le cas où les deux corps, que l'on compare, perdent ou gagnent du carbone.

Ce n'est pas en partant de ce principe que M. Gerhardt est arrivé à l'homologie, mais simplement en comparant les propriétés des corps.

Si les corps homologues ne présentaient pas de l'analogie, il faudrait rejeter cette classification ; mais il n'en est point ainsi, et pour s'en assurer, il suffit de jeter les yeux sur les composés homologues des séries CH^2, C^2H^4, C^3H^6, etc.; il est vrai que ces séries avaient déjà été rapprochées sans le secours de l'homologie, et qu'on pourrait attribuer leur analogie au rapport géométrique que j'ai signalé. Mais en dehors de ces séries on en rencontre d'autres dont les membres sont aussi analogues et homologues : telles sont, par exemple, les séries pyridique, phénique, boluique, xylénique, mésytique et cyménique.

Cependant je dois faire remarquer qu'il y a quelquefois analogie entre les deux séries, sans qu'il y ait homologie, comme dans les séries benzoïque et cinnamique.

Voici de quelle manière je classerai les séries homologues : Pour déterminer l'ordre d'un carbure d'hydrogène, je prendrai le chiffre qui représente la *différence* entre le nombre des molécules de carbone et celui des molécules d'hydrogène, et j'augmenterai ce chiffre d'*une unité*.

Il faut se rappeler que 2 atomes d'hydrogène ou H^2 ne représentent qu'une molécule ; alors,

$$C - H^2, \quad C^2 - H^4, \quad C^3 - H^6, \quad C^4 - H^8 \ldots = 0,$$

qui, avec + 1, donne le premier ordre ;

$C^2 - H^2$, $C^3 - H^4$, $C^4 - H^6$, $C^5 - H^8 \ldots = 1$,
qui, avec + 1, donne le deuxième ordre;

$C^3 - H^2$, $C^4 - H^4$, $C^5 - H^6$, $C^6 - H^8 \ldots = 2$,
qui, avec + 1, donne le troisième ordre;

$C^4 - H^2$, $C^5 - H^4$, $C^6 - H^6$, $C^7 - H^8 \ldots = 3$,
qui, avec + 1, donne le quatrième ordre.

Je divise les ordres en séries dont le numéro est donné directement par le nombre des *molécules* d'hydrogène.

Ainsi, un *rapport par différence* augmenté d'une unité, indique l'ordre, et le nombre des molécules d'hydrogène, désigne la série.

1er ORDRE.

1re série.	2e série.	3e série.	4e série.	5e série.
CH^2	C^2H^4	C^3H^6	C^4H^8	$C^5H^{10}, \ldots$

IIe ORDRE.

1re série.	2e série.	3e série.	4e série.	5e série.
C^2H^2	C^3H^4	C^4H^6	C^5H^8	$C^6H^{10}, \ldots$

IIIe ORDRE.

1re série.	2e série.	3e série.	4e série.	5e série.
C^3H^2	C^4H^4	C^5H^6	C^6H^8	$C^7H^{10}, \ldots$

J'aurais certainement adopté cette classification dans les tableaux que je donne à la fin de cet ouvrage, soit à cause du principe dont je la fais découler, soit à cause de la régularité des nombres. Mais, comme en dehors du premier ordre, le nombre des séries n'est pas assez considérable, nous ne retirerions pas *aujourd'hui* un assez grand avantage de cette classification; je préfère employer *provisoirement* la suivante.

Quatrièmement. — Je divise horizontalement tous les composés en deux grandes classes :

1° Les *oligoxydes* (petit nombre) dont les monadées ne

renferment pas plus de 2 atomes d'oxygène dans les acides monobasiques, et plus de 4 atomes, dans les acides bibasiques; 2° les *polyoxydes*, dont les monadées renferment plus de 3 atomes d'oxygène dans les acides monobasiques, et plus de 4 atomes dans les acides bibasiques.

Oligoxydes.

1	2
A	B

Polyoxydes.

Je partage ensuite les uns et les autres par une même verticale, de sorte que tous les corps se trouvent distribués dans un casier à quatre compartiments.

Le *premier compartiment* renferme tous les composés qui appartiennent aux séries CH^2, C^2H^4, C^3H^6, etc., c'est-à-dire du méthylène, de l'éthérène, du propylène, du butyrène, etc. Ces composés, outre les analogies que j'ai signalées, présentent un fait bien remarquable; c'est que ceux des séries supérieures peuvent passer successivement dans les séries inférieures : ainsi, par l'oxydation, la cire, les acides stéarique, margarique, cétique, etc., se convertissent successivement en acides subérique, œnanthylique, pimélique, adipique, caprylique, valérique, butyrique, succinique, acétique, etc. : tandis que les composés des séries inférieures peuvent rencontrer régulièrement les séries supérieures; ainsi le cyanure de méthyle passe dans la série éthylique, le cyanure d'éthyle passe dans la série propionique, etc.

Le *deuxième compartiment* renferme toutes les autres séries des oligoxydes. Parmi celles-ci, il y en a un assez grand nombre qui jouissent d'une propriété commune; c'est de pouvoir passer d'une série à l'autre et se transformer

finalement en divers composés de la série phénique : ainsi les membres des séries naphtalique, alizarique, phtalique, créosotique, cinnamique, térébique, coumarique, anisique, indigotique, salycilique et benzoïque se transforment en benzine, aniline, phénol, acide picrique et chloranil, comme si tous ces membres renfermaient un noyau phénique qui se démasque peu à peu dans les réactions.

Je groupe provisoirement les séries de ce compartiment de la manière suivante :

II^e ORDRE C^2.

Série unique.

C^2H^2

III^e ORDRE C^3.

Première série.	Deuxième série.
C^3H^2	C^3H^4

IV^e ORDRE C^4.

Première série.	Deuxième série.	Troisième série.
C^4H^2	C^4H^4	C^4H^6

et ainsi de suite. L'ordre est directement donné par le carbone, et la série par l'hydrogène. C'est la première méthode que j'ai donnée plus haut; avec cette différence, que j'ai retranché le dernier terme de chaque ordre, et qu'avec tous ces derniers termes j'ai formé le premier compartiment.

Le *troisième compartiment* A est un appendice du premier. Il renferme des corps qui se transforment ordinairement en produits appartenant au premier compartiment, et qui n'en sont peut-être que des diamérones d'une espèce particulière. Ainsi, le sucre pourrait être une diadelphide de l'éther carbonique, tout comme l'acide cyanurique est une triadelphide de l'acide cyanique.

Le *quatrième compartiment* B est un appendice du second. Il renferme des corps qui se transforment assez souvent en produits appartenant à ce second compartiment dont ils ne sont peut-être que des diamérones d'une espèce particulière. Ainsi l'acide euxanthique pourrait n'être qu'un diaméracide qui se transforme finalement en un composé phénique, l'acide oxypicrique.

Voici un tableau divisé, par des lignes horizontales et verticales, en cases qui renferment les composés organiques distribués d'après ma méthode. Les lignes verticales appartiennent aux nombres et à leurs rapports; les lignes horizontales appartiennent aux fonctions.

ORDRES.		Ier.					IIe.	IIIe.		IVe.		
SÉRIES.		1re.	2e.	3e.	4e.	5e.	1re.	1re.	2e.	1re.	2e.	3e.
Aplones.	nuclénées. carbhydrène.	CH^2	C^2H^4	C^3H^6	C^4H^8	C^5H^{10}	C^2H^2	C^2H^2	C^2H^4	C^4H^6	C^4H^8	C^4H^6
	nuclénées. halydes.	CCl^2	C^2H^2Cl				C^2Cl^2					$C^4H^2Cl^4$
	nuclénées. nitrides.	CHX	C^2H^2X				C^2HX					$C^4H^4X^2$
	dyadées. hyperhydrène.	CH^2, H^2	C^2H^4, H^2				C^2H^2, H^2					C^4H^6, H^2
	dyadées. dialydes.	CH^2, Cl^2	C^2H^4, Cl^2				C^2H^2, Cl^2					C^4Cl^6, Cl^2
	dyadées. terhalydes.	CH^2, Cl^4	C^2H^4, Cl^4				C^2H^2, Cl^4					$C^4H^2Cl^2, Cl^4$
	dyadées. hexalydes.	CH^2, Cl^6	C^2H^4, Cl^6				C^2H^2, Cl^6					C^4H^6, Cl^6
	monadées. monalides.	CH^2, O	C^2H^4, O^2				C^2H^2, O					C^4H^6, O
	monadées. deutérides.	CH^2, O^2	C^2H^4, O^2				C^2H^2, O^2					C^4H^6, O^2
	monadées. tritonides.	CH^2, O^3	C^2H^4, O^3				C^2H^2, O^3					C^4H^6, O^3
	anhydrées.	$A - x\,Aq$										
	monodyadées. udolydes.	CH^2, H^2O	C^2H^4, H^2O				C^2H^2, H^2O					C^4H^6, H^2O
Diaplones.	hydrodiam. diamérines.	A ou $B + B' - x\,Aq$										
	hydrodiam. diaméramides.	$A + B - x\,Aq$										
	hydrodiam. diaméracides.	$A + A'$ ou $B - x\,Aq$										
	hydrodiam. diamérées.	$B + B' - x\,Aq$										
	hydrodiam. syndiamérides.											
	halodiam.											
	paradiam. adelphes.											
	paradiam. synhétères.											

POLYOXYDES.

ORDRES.....		A	B
DIAMÉRO-APLONES.	Acides.	Tartrique, malique.	Gallique, choloïdique.
	Corps neutres.	Sucre, mannite.	Phlorétine.
	Diaméramides.	Malamide.	Opianamide.
	Diaméracides.	Malamique.	
	Etc.		

REMARQUES.

A. En examinant les fonctions des corps simples, nous n'avons pas admis que l'oxygène pût jouer le rôle de l'hydrogène. Cependant il paraîtrait que, dans les nuclénides, 1 molécule d'oxygène peut remplacer 1 molécule d'hydrogène, sans que ces nuclénides perdent la propriété de former des halydes, des hyperhalydes, des monalides, des deutérides et des tritonides. Voici sur quoi cette opinion est fondée : Quand on compare la composition et les propriétés des séries salicylique et benzoïque, on voit que le parallélisme de ces deux séries se soutient jusque dans les plus petits détails, mais avec cette différence qu'il y a toujours 1 atome d'oxygène de plus dans les composés salicyliques que dans les composés benzoïques, et, en outre, que cet atome d'oxygène paraît se comporter autrement que les autres.

Si nous admettions que les deux séries renferment les mêmes nuclénides, nous ne concevrions pas pourquoi l'acide salicyleux, qui a la même composition que l'acide benzoïque, aurait des propriétés différentes, et pourquoi l'acide benzoïque, qui ressemble à l'acide salicylique, aurait une composition différente. En donnant aux deux séries le même noyau, voici comment se formulerait la composition des termes qu'elles renferment :

Série benzoïque C^7H^6.

Benzol		$C^7H^6 + O$;
Benzol.	chloré	$C^7H^5Cl + O$;
	nitré	$C^7H^5X + O$;
	sulfuré	$C^7H^6 + S$;
Acides	benzoïque	$C^7H^6 + O^2$;
	benzoïque chloré	$C^7H^5Cl + O^2$;
	benzoïque nitré	$C^7H^5O + O^2$;
Hydrobenzamide		$3C^7H^6 + N^2$;
Hydrobenzamide nitrée		$3C^7H^5X + N^2$;
Benzamide		$C^7H^6 + O + NH$.

Etc.

Série salicylique C^7H^6.

Salicylol		$C^7H^6 + O^2$;
Salicylol	chloré	$C^7H^5Cl + O^2$;
	nitré	$C^7H^5X + O^2$;
	sulfuré	$C^7H^6 + O + S$;
Acides	salicylique	$C^7H^6 + O^3$;
	salicylique chloré	$C^7H^5Cl + O^3$;
	salicylique nitré	$C^7H^5X + O^3$;
Salhydramide		$3C^7H^6 + O^3 + N^2$;
Salhydramide nitrée		$3C^7H^5X + O^3 + N^2$;
Salicylamide		$C^7H^6 + O^2 + NH$.

Etc.

Cette singulière discordance m'a fait penser que l'atome d'oxygène en excès pourrait bien appartenir au noyau. Mais, afin d'éviter l'hypothèse, convenons de reporter l'atome d'oxygène en excès dans le noyau, comme si les composés salicyliques renfermaient C^7H^6O, dérivant de C^7H^8.

D'après cette convention, voici comment se noteraient les termes des deux séries :

Série benzoïque.

Benzène		C^7H^6;
Benzol		$C^7H^6 + O$;
Benzol.	chloré	$C^7H^5Cl + O$;
	nitré	$C^7H^5X + O$;
	sulfuré	$C^7H^6 + S$;
Acides	benzoïque	$C^7H^6 + O^2$;
	benzoïque nitré	$C^7H^5X + O^2$;
Benzamide		$C^7H^6 + O + NH$;
Benzhydramide		$3C^7H^6 + N^2$.

Série salicylique.

Toluène		C^7H^8;
Salycène		C^7H^8O;
Salicylol		$C^7H^8O + O$;
Salicylol	chloré	$C^7H^7ClO + O$;
	nitré	$C^7H^7XO + O$;
	sulfuré	$C^7H^8O + S$;
Acides	salicylique	$C^7H^8O + O^2$;
	salicylique nitré	$C^7H^7XO + O^2$;
Salicylamide		$C^7H^8O + O + NH$;
Salhydramide		$3C^7H^8O + N^2$.

En conséquence, la série salicylique se confondrait avec la série toluique, la première renfermant le noyau C^7H^6, et la seconde le noyau dérivé C^7H^8O.

Mais en confondant ces deux séries en une seule, il en résulterait des inconvénients insurmontables pour la nomenclature; en conséquence, je préfère séparer les deux séries, sous le nom de *branches* : alors la série *toluo-salicylique* se diviserait en deux branches ou deux sous-séries toluique et salicylique.

Les séries phénique C^6H^6 et quinonique C^6H^4O étant réunies sous le nom de série phéno-quinonique, celle-ci se diviserait en première branche ou première sous-série phénique, et deuxième branche ou deuxième sous-série quinonique.

Il en serait de même pour toutes les autres séries qui se diviseraient en deux branches.

Il est à noter que les termes des deux branches d'une même série passent souvent de l'une à l'autre, comme dans les séries phéno-quinonique, butyro-succinique, napht-alizarique, etc.

Deux, trois, quatre, etc., équivalents d'oxygène peuvent-ils se substituer à l'hydrogène, dans les noyaux, sans faire perdre à ceux-ci leurs caractères fondamentaux? Je l'ignore, et on ne peut faire aujourd'hui que des hypothèses sur ce sujet. On pourrait bien considérer l'acide mésoxalique bibasique $C^3 H^2 O^3 + O^3$, comme un dérivé de $C^3 H^6 + O^3$, l'acide cholestérique monobasique $C^8 H^{10} O^5 + O^2$ comme un dérivé de $C^8 H^{16} + O^2$; mais ces formules ne feraient que jeter de la confusion dans la classification et dans la notation. J'indiquerai cependant la seule réaction qui s'accorderait avec cette manière de voir. L'acide lithofellique renferme $C^{20} H^{36} O^4$; par l'acide nitrique il donne un autre acide qui contiendrait, d'après MM. Malaguti et Sarzeau, $C^{20} H^{28} NO^{11}$. Si nous remplaçons celle-ci par la suivante, $C^{20} H^{27} NO^{10}$, qui me paraît plus probable, nous pourrons alors nous rendre compte de sa formation de la manière suivante : L'acide lithofellique échangerait d'abord H^3 contre O^4 en donnant $C^{20} H^{33} O^5$, puis H contre NO^2 en donnant l'acide $C^{20} H^{32} XO^5$. L'acide lithofellique paraissant être bibasique (il perd H^2O par la chaleur) se noterait ainsi :

$$C^{20} H^{36} O + O^2;$$

Le premier terme..... $C^{20} H^{32} O^4 + O^2$;
Le deuxième terme.... $C^{20} H^{32} XO^5 + O^2$;

Mais c'est une hypothèse basée sur une hypothèse.

B. D'après ce qui précède, on voit donc qu'il y a, dans les oligoxydes, des acides monobasiques qui renferment 3 atomes d'oxygène, et des acides bibasiques qui en renferment 4, et qui, en conséquence, devraient être rejetés dans les

polyoxydes. Mais en ayant égard à la distinction que je viens de faire, on peut laisser ces acides dans les oligoxydes, l'oxygène du noyau ne devant pas être compté dans les monalides, les deutérides et les tritonides.

Ainsi l'acide butyrique $C^4H^8 + O^2$, qui est une deutéride, se change, par l'oxydation, en acide succinique $C^4H^6O + O^3$ bibasique, qui est une tritonide et non une *4-ide*.

C. Après avoir classé les corps sériés, il en reste d'autres qui ne se rattachent à eux par aucun côté, qui sont isolés et dont on ne connaît ni les fonctions ni les métamorphoses. Il est évident que de pareils corps ne peuvent trouver de place dans notre classification; ce serait vouloir classer une plante dont on ne connaîtrait que la tige ou les feuilles. Enfin il en est d'autres qui remplissent peut-être de nouvelles fonctions, et qui n'ont pas d'analogues parmi les corps connus; il faut attendre que l'on découvre d'autres corps jouissant des mêmes propriétés, alors ils trouveront tous facilement une place dans une nouvelle famille ou dans un nouveau genre.

En attendant, je fais un appendice général de tous ces corps, et j'y établis les divisions suivantes :

1°. Les alcaloïdes.

2°. Les substances végétales :

a. Acides;

b. Neutres;

c. Essences;

d. Résines;

e. Matières colorantes.

3°. Les substances animales :

a. Les combinaisons uriques

(elles sont sériées l'une par rapport à l'autre, mais je ne puis désigner la série);

b. Diverses.

4°. Les substances incristallisables :

Fibrine, albumine.

Les alcaloïdes devront tôt ou tard se classer dans diverses séries parmi les diamérines, comme l'aniline dans la série phénique. Néanmoins, tout en plaçant celle-ci dans sa série, je la mets encore dans les alcaloïdes, parce que je pense qu'on aimera avoir tous ces composés réunis dans une même classe.

D. Les diamérones ont une double et une triple face, et suivant celle que l'on considère, on est disposé à mettre ces composés soit dans une série, soit dans une autre. Ainsi la formianilide peut tout aussi bien être placée dans la série formique que dans la série anilique. Ici une convention est nécessaire : je place toutes les diamérones dans les séries des acides qui leur ont donné naissance. Quant aux diamérées formées par deux corps non acides, on peut encore les classer de même, en considérant que l'un de ces deux corps peut souvent être considéré comme acide par rapport à l'autre ; ainsi la benzol-alinide pourrait se mettre dans la série du benzol.

Quant à la salicine, diamérée du glucose et de la saligénine, il faudrait la placer dans la série dont l'étude se fait en second lieu, afin de passer du connu à l'inconnu, et, par conséquent, dans la série glucosique, si celle-ci vient après la série salicylique.

Au reste, j'ai placé presque toutes les diamérones dans deux places différentes, parce que j'ai pensé que le lecteur aimerait à avoir, d'un côté, tous les éthers de l'alcool dans un même groupe, et, de l'autre, toutes les amides camphoriques dans un autre groupe.

E. D'après ce que je viens de dire (*D*), il faudrait mettre les amides, les éthers, etc., à acides minéraux à la suite de ceux-ci ; mais antérieurement nous avons fait une convention plus générale, c'est de mettre dans la chimie organique tous les composés du carbone : en conséquence les éthers monobasiques hydrochlorique, hydrobromique, hydriodique, chlorique, bromique, iodique, nitrique, se

placeront à la tête des amides de l'alcool, les autres éthers monobasiques venant à la suite, suivant leurs numéros d'ordres et de séries; les éthers bibasiques hydrique, hydrosulfurique, hydrosélénique, sulfureux, sulfurique, silicique, se placeront à la tête des diamides de l'alcool, les autres diamides se plaçant à la suite, suivant leurs numéros d'ordres et de séries.

Je donnerai d'ailleurs un tableau général de l'ordre dans lequel je range les métaux et les substances minérales.

F. A la classification verticale, ou par séries, que je donne dans mes tableaux, on pourrait lui substituer la classification horizontale, c'est-à-dire qu'il faudrait retourner le casier précédent pour rendre les séries horizontales et les fonctions verticales. On aurait alors des tableaux qui renfermeraient, le premier tous les carbures d'hydrogène, le second les halydes, le troisième les hyperhalydes, le quatrième les protonides, le cinquième les deutérides, et ainsi de suite.

CINQUIÈME PARTIE.

CLASSIFICATION GÉNÉRALE.

PREMIÈRE SECTION.

PRINCIPES FONDAMENTAUX. — THÉORIE DES NOYAUX DÉRIVÉS (CARÉNIDES). — THÉORIE DES DIAMÉRIDES. — FORMULES SYNOPTIQUES.

PRINCIPES FONDAMENTAUX.

Dans la première partie de cet ouvrage, j'ai fait voir combien les principes sur lesquels on s'appuie ordinairement pour classer les corps, sont incertains ou contradictoires. On se rappelle que pour l'huile de gaultheria nous avons hésité entre dix ou douze places différentes, et que, en voulant partir d'un principe unique, de la théorie des radicaux composés, nous nous exposions à tomber, à chaque pas, dans des hypothèses plus embarrassantes les unes que les autres.

Je vais exposer, à mon tour, les principes fondamentaux sur lesquels je ferai reposer ma classification; les voici :

1°. *Les combinaisons sont formées dans des rapports très-simples, et les métamorphoses se font aussi suivant des équations très-simples.*

Je citerai la composition d'un des corps les plus complexes, celle de la myricine $C^{46}H^{92}O^2$, qui, malgré les grands nombres, peut se représenter par 1 molécule d'acide cétique plus 1 d'alcool mélissique, moins 1 molécule d'eau; celle de l'acide cétique, par 1 molécule de cétène, plus 2 molécules d'oxygène; celle de l'alcool mélissique par

1 molécule de mélissène, plus 1 molécule d'eau; enfin, celle du cétène et du mélissène, par 1 molécule de carbone et 1 d'hydrogène.

Au lieu de ces rapports si simples, voici ceux qu'on admet ordinairement : la myricine renfermerait $C^{92}H^{184}O^4$ et serait composée de 1 molécule d'acide cétique anhydre et de 1 d'oxyde de mélissyle. Ces deux derniers corps $C^{62}H^{62}O^3 + O$ et $C^{60}H^{122} + O$ ne seraient plus susceptibles de simplification à cause des nombres 62 et 122, ou en équivalents 31 et 61, qui sont indivisibles.

Lorsque j'ai mis ce principe en avant, il y a quinze à dix-huit ans, on était loin de l'adopter, et, aujourd'hui même, je ne connais personne qui soit disposé à en reconnaître la justesse. Aussi, à chaque pas rencontre-t-on des formules et des équations inacceptables, dans le genre de celles-ci :

Protéine..... $C^{40}H^{62}N^{10}O^{12}$;
Fibrine..... $10\,C^{40}H^{62}N^{10}O^{12} + S\,Ph^2$;
Fibroïne..... $C^{30}H^{62}N^{12}O^{17}$;
Éponge..... $20\,C^{30}H^{62}N^{12}O^{17} + I^2Ph^{10}S^2$;

Bromate de cobaltammon. $6\,B^2O^5 + Co^4O^3 + 14\,H^3N + 12\,H^2O$;
Anorthite..... $(3SiO^3 + 9R^2O) + (8SiO^3 + 8R^4O^3)$.

Action de l'acide carbonique sur un carbonate de magnésie :

$$11\,(8CO^2 + 9Mg^2O + 5H^2O) + 2CO^2 = 9\,(10CO^2 + 11Mg^2O + 5H^2O) + 10H^2O.$$

Action de la potasse sur un produit chloré du méthol :

$$3C^{12}H^{10}Cl^{10}O^5 + 9K^2O + 8H^2O = 18ClK + 4CH^2O^2 + 6C^4H^8O^3 + 2C^3H^4Cl^6.$$

Décomposition du rubian par les acides :

$$C^{56}H^{60}O^{30} \begin{cases} = 4\,C^{14}H^{10}O^4 + 14\,H^2O; \\ = C^{14}H^{16}O^8 + 2\,C^{14}H^{12}O^4 + 12\,H^2O. \end{cases}$$

Décomposition de l'acide rubérythrique par les acides :

$$C^{12}H^{10}O^4 = C^{60}H^{30}O^{19} + C^{12}H^{24}O^{12} + 9H^2O.$$

Certainement, les chimistes ont reconnu depuis longtemps que, très-souvent, les combinaisons et les réactions ont lieu dans des rapports simples ; mais ils n'ont jamais songé, en présence des formules et des équations précédentes, à adopter le principe que je viens de citer.

2°. J'admets, avec tous les chimistes, *que les propriétés des corps composés dépendent de la nature, du nombre et de l'arrangement des atomes ;* mais j'admets de plus que *l'ordre a souvent plus d'influence que la matière sur ces propriétés.*

Ici, j'ai en vue les substitutions chlorées, l'isatine et la chlorisatine.

3°. *Les propriétés des corps composés dépendent aussi des fonctions que remplissent les corps simples qui les constituent.*

Ceci pourrait être considéré comme une variante du principe précédent ; cependant, en se rappelant que nous avons attribué plusieurs équivalents à un même corps simple, suivant les fonctions qu'il remplit, on verra que la distinction que j'établis est nécessaire.

Mais pour appliquer ce principe, il faudrait avoir un tableau des corps simples dressé d'après leurs fonctions, dans le genre de celui-ci :

C	O	H	H	N
C	S	Cl	K	Ph
C	Se	B	Na	As
C	Mn	I	Mn	Sb
C	Fe	Mn	Fe	

On y voit le manganèse occuper trois places différentes, dans la deuxième série à cause des manganates, dans la troisième à cause des permanganates, et dans la quatrième à cause des sels de manganèse. Il doit même occuper deux places différentes dans cette quatrième série, l'une à côté du magnésium, à cause des sels de manganosum, et l'autre à côté de l'aluminium, à cause des sels de manganicum.

Je ne dois pas oublier de rappeler que M. Hœfer, dans sa classification des corps simples, a eu le premier l'idée de placer le fer et le manganèse à côté du magnésium et à côté de l'aluminium.

A la rigueur, ce n'est pas le fer qui est analogue à l'aluminium et au magnésium, mais bien les combinaisons de l'oxyde ferrique avec celles de l'alumine, et les combinaisons de l'oxyde ferreux avec celles du magnésium. Aussi je crois qu'il vaut mieux, pour respecter les analogies, donner aux divers équivalents du fer des noms, des poids et des symboles différents, comme dans le tableau suivant.

En étudiant les substitutions, nous avons vu que, quelque nombreux que fussent les corps simples qui entrent dans un composé organique, on pouvait toujours les rapporter aux trois suivants : carbone, hydrogène et oxygène, en y joignant l'azote comme le témoin de l'ammoniaque où des acides nitreux et nitrique. Je laisse de côté le silicium, le tantale, le titane, etc., auxquels je ne saurais aujourd'hui assigner une place convenable. Par conséquent, lorsque nous rencontrerons un composé dans le genre de celui-ci, $C^2 Cl^4 K Ph S$, en ayant égard aux fonctions que remplissent chacun des corps simples qui le constituent, nous le ramènerons immédiatement au type normal $C^2 H^3 NO$. Il faut, bien entendu, en excepter les cas dans lesquels un acide minéral est uni par exemple à un alcaloïde ou à un alcool pour former soit un sel, soit une amyde, soit un éther, etc.

Ainsi, le sulfate d'ammonium $SO^4 H^2 + H^6 N^2$ ne doit pas être ramené au type $H^8 N^2 O^8$, la sulfanilide $SO^2 C^{12} H^{11} N^2$ au type $C^{12} H^{12} N^2 O^2$, et le chlorate d'éthyle $Cl O^3 H + C^2 H^4$ au type $C^2 H^6 O^2$.

4°. *Les rapports qui existent entre le nombre des atomes du carbone et celui des atomes de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote, etc., exercent, sur les corps composés, une influence telle, que deux corps qui offrent des rapports semblables ont des propriétés semblables.*

Jusqu'à présent, on s'est borné à constater que lorsqu'on altère le nombre des atomes qui entrent dans un corps composé, on altère aussi ses propriétés. Ceci découle du principe, que le nombre des atomes exerce une influence sur les propriétés de la matière. Ainsi l'oxyde de carbone et l'acide carbonique ne se ressemblent pas.

Dans mes premiers essais sur la classification, j'ai signalé les rapports qui existent entre le carbone et l'hydrogène (nCH^2) du méthylène, de l'éthérène, du butyrène, du cétène, etc.; entre le carbone et l'hydrogène (nCH^2) des acides formique, acétique, butyrique, etc., cétique et margarique; entre le carbone et l'hydrogène ($nC^2H^4 + H^2$) des radicaux méthyle, éthyle, amyle, etc.; entre le carbone et l'hydrogène ($nC^2H^4 - H^2$) des acides anhydres formique, acétique, stéarique, etc.; entre le carbone et l'hydrogène (C^2H^4) des combinaisons citrénique, térébénique, camphorique, pinique, sylvique, etc. Et c'est en me basant sur ces rapports que j'ai cru devoir, contrairement aux idées reçues, mettre dans une même classe les acides formique, acétique, stéarique et margarique.

J'ai également signalé les rapports qui existent entre le nombre des atomes d'hydrogène, des carbures d'hydrogène et la somme des atomes d'hydrogène et de chlore, ou de brome des halydes et des hyperhalydes.

J'ai encore appelé l'attention des chimistes sur d'autres rapports de même genre qui n'étaient pas toujours basés sur des formules parfaitement exactes. Souvent même je me suis permis, et quelquefois avec raison, d'altérer les formules pour les faire coïncider avec mes idées.

Aujourd'hui, après que l'expérience a redressé beaucoup d'erreurs, je signalerai de nouveaux rapports, et je m'en servirai pour ma classification; mais je suis loin de pouvoir donner quelque chose de complet sur ce sujet; c'est une tentative qui mérite d'être poursuivie. Ainsi, l'on remarquera que, dans les acides simples et monobasiques (je ne

parle pas des combinaisons qui renferment de l'azote), il y a presque toujours 1 volume d'un carbure d'hydrogène pour 1 volume d'oxygène; dans les acides simples et bibasiques, 1 volume pour 2; dans les aldéhydes, 2 volumes pour 1. Dans les acides complexes (diaméracides, acide sulfobenzoïlique), on trouve, bien entendu, d'autres rapports. On en trouve également d'autres dans l'acide carbonique et dans les acides salicylique et anisique; mais on verra que ces derniers rapports peuvent être ramenés aux deux premiers.

Si certains acides, comme le citrique, le méconique, le lactique, l'euxanthique, le tannique, etc., présentent des rapports bien différents, c'est parce qu'ils ont également des propriétés bien différentes de celles des acides précédents et qu'ils ne sont peut-être aussi que des acides complexes.

Certains corps azotés comme les combinaisons uriques, alloxaniques, dialuriques, etc., présentent, en apparence, des rapports insolites et des métamorphoses sans analogues dans la science. J'espère faire voir que ces rapports et ces métamorphoses n'ont rien que de très-ordinaire :

Oxygène.....	O	Magnésium...	Mg	Aluminium...	Al
Soufre.....	S	Cobaltosum...	Co	Cobalticum...	Co
Ferran.....	Fe	Ferrosum.....	Fe	Ferricum.....	fe
Mangan.....	Mn	Manganosum..	Mn	Manganicum .	mn

5°. Comme la plupart des chimistes, j'admets *qu'il y a une certaine prédisposition dans l'arrangement des atomes*, avec cette différence, que je crois *qu'il nous est impossible de connaître cet arrangement, mais que nous pouvons néanmoins savoir si dans tel corps il est le même que dans tel autre.*

Ainsi j'admets que l'arrangement atomique est le même dans l'acide benzoïque et l'acide benzoïque nitré, dans l'acide acétique et l'acide chloracétique, dans l'isatine et la chlorisatine, dans la benzamide et l'éther benzoïque,

quoique, dans aucun cas, je ne puisse dire quel est cet arrangement.

6°. *Pour déterminer la place qu'un corps doit occuper dans une classification, il faut avoir égard, non-seulement à la nature, au nombre et à l'arrangement de ces atomes, mais encore et principalement, à ses métamorphoses ou à sa génération.*

Je reviendrai dans un instant sur ce sujet.

En résumé, pour avoir une classification parfaite, il faudrait tenir compte

De la simplicité de la composition;

De la simplicité des équations;

Des rapports qui existent dans le nombre des atomes;

De la nature et du nombre des éléments;

De leurs fonctions et de celle des corps composés;

De l'arrangement des atomes;

De toutes les métamorphoses;

De l'analogie, du volume gazeux, de la densité, de l'isomorphisme;

Du point d'ébullition, de la quantité de chaleur développée pendant la combustion, etc.

Si les corps étaient bien classés, on verrait en même temps que les fonctions, les densités de vapeur, les métamorphoses, etc., le seraient également. Je m'explique par un exemple : les carbures d'hydrogène NCH^2 sont sur une même droite dans ma classification. La densité de leur vapeur va en croissant comme les nombres 1, 2, 3, 4; les points d'ébullition vont en croissant et en suivant une certaine loi; la quantité de chaleur développée par leur combustion suit également une loi régulière; leurs métamorphoses se ressemblent, le nombre des atomes va en croissant, quoique la simplicité des formules reste la même :

$$CH^2, \quad C^2H^4, \ldots, \quad C^{36}H^{60};$$

enfin, ils doivent probablement présenter de l'analogie

dans leurs formes, autant du moins qu'on peut en juger par l'analogie de forme qui existe entre le formiate, l'acétate, le propionate et le butyrate de cuivre, et entre quelques éthers du méthyle et de l'éthyle.

La seule difficulté à éviter, c'est que les principes et les caractères sur lesquels on s'appuie ne viennent à se heurter et à jeter de la confusion dans la classification. Il faut donc éviter d'avoir une classe basée sur les fonctions, et puis d'autres basées sur la composition et sur l'arrangement des atomes; car alors on retomberait dans les inconvénients des classifications ordinaires, où un seul corps peut trouver dix places différentes.

Par conséquent, il est nécessaire de subordonner les caractères les uns aux autres, tout comme les naturalistes subordonnent le nombre, la situation et la fonction des organes. C'est ce que je vais essayer de faire dans le chapitre suivant.

Idée de la série.

Depuis la découverte de la pile électrique, les chimistes ont partagé tous les corps en trois grandes classes, qui comprennent les corps neutres, positifs et négatifs. Les neutres, qui portent ordinairement le nom de sels, seraient formés par la réunion d'un corps positif avec un corps négatif soit simple, soit composé. Dans le cas où la réunion a lieu entre deux corps composés, le négatif porte le nom d'acide, et le positif le nom d'oxyde ou d'alcali.

La tendance à considérer les corps neutres comme des sels est si forte, que, quand les chimistes rencontrent des composés aussi différents que le sont le sucre, l'éthérène chloré, l'oxamide et l'iodure d'azote, les uns des autres, ils s'empressent de faire des hypothèses sur l'arrangement de leurs atomes, afin de prouver qu'ils ont une constitution saline, et que celui-ci est un carbonate d'éthyle, celui-là un chlorure d'aldéhydène, cet autre un amidure

d'oxyde de carbone, et le dernier un iodure double d'azote et d'ammonium. Enfin, au fond de toutes les classifications, on retrouve toujours les divisions suivantes :

Les radicaux simples;
Les radicaux composés;
Les acides;
Les alcalis;
Les sels.

Les divisions que j'emploie n'ont aucun rapport avec les précédentes : ainsi l'on a déjà vu que je confonds dans une seule classe les acides, les oxydes et les sels, sous le nom commun de sels.

En considérant tous les corps de la chimie, je prends pour caractère de premier ordre leur *nature simple* ou *composée;* ce qui me donne deux divisions principales en corps simples et corps composés. D'après la *nature de la matière composante*, je partage ces derniers presque en autant de familles qu'il y a de corps simples. Parmi ces familles, se trouve celle du carbone ou des composés organiques. Je la coupe en tranches horizontales, ce qui me donne une division d'après *les fonctions*, puis je la coupe de nouveau en tranches verticales, d'après la *génération*, ce qui me donne les *séries* dont je vais d'abord m'occuper avec détail.

Le principe qui domine dans les classifications des sciences naturelles consiste à rapprocher les corps suivant leur ressemblance.

Voyons si ce principe est applicable à une classification chimique, et s'il est permis de placer l'un à côté de l'autre les corps qui se ressemblent le plus.

On se récriera, sans doute, à l'idée de séparer l'un de l'autre les corps qui offrent de l'analogie; mais qu'on se rassure : car j'espère, en partant d'un point de vue plus élevé, démontrer que, tout en plaçant l'un à côté de l'autre

des corps qui ne se ressemblent pas ; il est cependant possible de réunir en même temps et dans un même genre, les corps qui se ressemblent le plus.

La plupart des substances chimiques ont, pour ainsi dire, plusieurs faces, et, selon celle de ces faces que l'on prend comme terme de comparaison, on est forcé de choisir entre des classes tout à fait opposées.

Prenons comme exemple l'éther oxalique.

Envisagé comme un composé oxalique, on doit le placer à côté des oxalates et de l'oxamide ; considéré comme un composé de l'éthyle, il faudra le ranger auprès des éthers sulfurique, carbonique, camphorique, etc. ; sous un autre point de vue, nous devrions le mettre avec les oxalates de méthyle, de butiryle, d'amyle, de cétyle, etc.

Dans un cas comme dans l'autre, il sera toujours éloigné de corps avec lesquels il a beaucoup d'affinités.

Ces considérations m'ont amené à me demander si le caractère de ressemblance est véritablement celui qui possède la plus grande valeur en chimie.

Qu'on me permette de supposer pour un instant que les espèces du règne végétal ont été fractionnées de manière que leurs diverses parties, racine, tige, bourgeons, feuilles, pétales, étamines et graines, se trouvent dispersées à la surface du globe. Un botaniste ira-t-il ramasser toutes les racines pour les mettre dans une même classe, ranger toutes les feuilles dans une autre, toutes les étamines dans une troisième? Non, sans doute ; car l'observation et la culture lui apprendront que certaines tiges engendrent certains bourgeons et certaines feuilles ; que ces feuilles se modifient et se transforment en feuilles calicinales, étamines, ou carpelles, d'une certaine nature ; que ces carpelles engendrent des graines d'une structure spéciale, qui, à leur tour, reproduisent la tige, des feuilles et d'autres organes. Il serait nécessairement conduit à grouper en un seul tout ces êtres en apparence si disparates ; or, c'est pré-

cisément ce qu'a fait la nature dans la création des espèces végétales.

Je me suis demandé s'il ne serait pas conforme au véritable esprit de la science de grouper les substances chimiques en agrégations dont les diverses parties, disparates au premier coup d'œil, mais s'engendrant réciproquement, représenteraient dans leur ensemble (qu'on me passe l'expression) de véritables arbres chimiques.

Supposons notre arbre chimique constitué: il est évident que certaines parties qui le composent n'ayant pas plus de ressemblance entre elles qu'une feuille de chêne n'en a avec un gland, l'étude dc cet arbre sera assez difficile, puisque après avoir étudié un objet nous passerons à un autre, avec lequel il n'a souvent qu'un rapport de filiation. Mais l'étude de notre premier arbre une fois achevée, si nous plaçons à côté de lui l'arbre auquel il ressemble le plus, l'étude de celui-ci deviendra très-facile; car, pour ne pas sortir de notre comparaison, nous savons déjà ce que c'est qu'une tige, un bourgeon, une feuille, etc., et comment ces parties se métamorphosent les unes dans les autres.

Le principe de la génération mutuelle une fois posé pour une classification chimique, je dois m'expliquer sur ce que j'entends par génération chimique.

Lorsqu'on traite un composé par certains agents, il peut y avoir ou génération, ou destruction. Il y a génération quand un corps provient d'un autre corps et peut à son tour engendrer celui-ci. Tel est l'acide acétique qui donne de l'acide chloracétique avec lequel on peut refaire de l'acide acétique. Il y a destruction dans le cas contraire; ainsi la métacétone est un produit de destruction du sucre. (*Voyez*, pour plus de détail, les *réactions symétriques*.)

Les corps qui s'engendrent ainsi réciproquement serviront d'éléments pour la construction de nos arbres ou de nos *séries chimiques*.

Jusqu'à présent, les chimistes ne sont pas parvenus à

refaire tous les composés à l'aide de ceux auxquels ils ont donné naissance. Il nous faut donc d'autres caractères, à défaut du précédent, pour reconnaître si deux corps appartiennent à une même série.

Si plusieurs composés se métamorphosent en un seul et même corps, sans perdre du carbone, on peut les ranger dans une même série et en conclure que, tôt ou tard, on pourra les métamorphoser aussi les uns dans les autres.

Ainsi je range, dans la même série, l'acide phénique, la benzine, la quinone et l'aniline, qui peuvent se transformer en chloranil sans perdre du carbone.

Mais outre le caractère que je viens de donner, il y a encore une chose qui est commune à tous les composés d'une même série, et qui permet de tracer les limites de celle-ci. Je vais d'abord l'exposer d'une manière théorique; mais comme, dès la première page de ce livre, j'ai pris l'engagement de ne rien faire reposer sur des hypothèses, je donnerai la théorie dans un chapitre séparé, puis je me hâterai de revenir aux faits, comme seule base solide d'une bonne classification.

THÉORIE DES NOYAUX DÉRIVÉS (CARÉNIDES).

Qu'on me permette de poursuivre la comparaison que j'admettais tout à l'heure. Je demanderai si, indépendamment de la génération ou de la métamorphose, un botaniste ne pourrait pas reconnaître que deux parties isolées, une feuille et un pétale par exemple, appartiennent à une même plante. La chose serait sans doute difficile aujourd'hui; mais ne peut-on pas pressentir que, à l'aide d'une dissection plus parfaite, on pourra parvenir un jour à reconnaître que toutes les parties d'une même plante renferment quelque chose de commun, un embryon, une cellule mère, dont la présence dans tous les organes permettra de concevoir pourquoi tous ces organes peuvent se métamorphoser les uns dans les autres?

Quoi qu'il en soit de cette hypothèse, j'ai cherché s'il n'existerait pas dans toutes les parties d'un même arbre chimique, quelque chose d'analogue à cette cellule mère, en un mot un *noyau* commun à tous les composés d'une même série; noyau qui permettrait de concevoir pourquoi ces composés peuvent s'engendrer réciproquement.

Dans mainte occasion, j'ai insisté avec force sur la stabilité des halydes, de ces groupes moléculaires qui reviennent sans cesse dans les réactions; j'ai appelé l'attention sur l'instabilité relative des hyperhalydes. J'ai toujours été étonné en voyant que la naphtaline six, sept et huit fois chlorée, par substitution équivalente, résiste à l'action de la chaleur et des alcalis, tandis que cette même naphtaline une ou deux fois chlorée, mais sans substitution, se détruit sous l'influence de ces deux agents, en régénérant constamment un halyde.

En considérant la forme cristalline, l'analogie, les réactions et principalement la stabilité des halydes et de la naphtaline, j'en conclus que ceux-ci constituent un groupe unique, un noyau, et que celui-ci entre comme tel dans les hyperhalydes qui renferment alors deux groupes formés, l'un par la naphtaline ou ses halydes, l'autre par le chlore en excès.

Il est vrai qu'on pourrait également se rendre compte de la stabilité des uns, de l'instabilité des autres et de l'analogie qui existe dans les composés de chaque classe, en supposant que les hyperhalydes renferment, non un groupe *chloré*, mais un groupe *hydrochloré*, comme dans le second membre de ces équations :

$$C^{10}H^{8} + Cl^{4} = C^{10}H^{6}Cl^{2} + H^{2}Cl^{2};$$
$$C^{10}H^{7}Cl + Cl^{4} = C^{10}H^{5}Cl^{3} + H^{2}Cl^{2};$$
$$C^{10}H^{6}Cl^{2} + Cl^{4} = C^{10}H^{4}Cl^{4} + H^{2}Cl^{2};$$
Etc.

et c'est même cette seconde manière de voir que j'avais d'a-

bord proposée; mais je l'ai abandonnée pour adopter l'arrangement indiqué par les premiers membres de ces équations, et cela, parce que le composé $C^{10}H^6Cl^2 + B^4$ chauffé au-dessus de 100 degrés se décompose en $C^{10}H^6Cl^2$ et en B^4; ce qui serait impossible, si une partie du brome était à l'état d'acide bromhydrique comme dans cette formule,

$$C^{12}H^4Cl^2B^2 + H^2B.$$

Si dans ce composé le brome n'est pas à l'état d'acide bromhydrique, le chlore, à cause de l'analogie et de l'isomorphisme, ne sera pas à l'état d'acide chlorhydrique dans celui-ci, $C^{10}H^6Cl^2 + Cl^4$, et par les mêmes raisons dans ceux-ci, $C^{10}H^7Cl + Cl^4$, $C^{10}H^8 + Cl^4$.

Si la naphtaline et ses halydes restent tels en se combinant avec un excès de chlore ou de brome, il en sera de même lorsqu'ils se combineront avec l'oxygène, pour former des aldéhydes ou des acides.

$C^{10}H^8 + O$ ne donnera donc pas $C^{20}H^{14}O + H^2O$; et $C^{10}H^8 + O^2$ ne formera pas un acide hydraté de cette forme $C^{20}H^{14}O^2 + H^2O$.

En ayant égard à ce qui précède, considérant en outre que dans les aldéhydes et les acides formique, acétique, propionique, etc., margarique et mélissique, le carbone est à l'hydrogène dans le rapport de 1 molécule à 1 molécule, ou de 1 atome à 2, tandis que ces rapports si simples deviendraient bizarres si l'on supposait que, dans ces composés, une partie de l'hydrogène est à l'état d'eau ou d'hydrure, comme dans ces exemples: $C^8H^8O^3 + H^2O$, $C^{10}H^{18}O^3 + H^2O$, $C^{20}H^{38}O^3 + H^2O$, $C^{60}H^{118}O^3 + H^2O$, ou bien $C^{60}H^{118}O^4 + H^2$, etc.;

Considérant enfin les rapports qui existent entre la forme des halydes et celle des hyperhalydes naphtaliques, rapports assez obscurs, il est vrai, mais suffisants pour indiquer qu'il y a quelque chose de commun entre l'arrangement des atomes des uns et des autres, j'en conclus:

1°. Que les carbures d'hydrogène et leurs halydes forment des groupes ou des noyaux stables et analogues: stables quant au nombre des atomes et à leur arrangement, mais variables quant à la nature de ces atomes qui peuvent être de l'hydrogène, du chlore, du brome, de l'acide hypo-azotique, ou d'autres corps tenant la place de l'hydrogène;

2°. Que les hyperhalydes, les aldéhydes correspondants renferment tous un carbure d'hydrogène ou un halyde qui forme un noyau ou un groupe à part.

En un mot, j'en conclus que dans les combinaisons de l'éthérène, ou de l'hydrogène bicarboné, on a les arrangements suivants :

Halydes.	Hyperhalydes.	Aldéhydes.	Acides.
»	$C^2H^4 + H^2$	»	»
C^2H^4	$C^2H^4 + Cl^2$	$C^2H^4 + O$	$C^2H^4 + O^2$
C^2H^3Cl	$C^2H^3Cl + Cl^2$	$C^2H^3Cl + O$	$C^2H^3Cl + O^2$
$C^2H^2Cl^2$	$C^2H^2Cl^2 + Cl^2$	$C^2H^2Cl^2 + O$	$C^2H^2Cl^2 + O^2$
C^2HCl^3	$C^2HCl^3 + Cl^2$	$C^2HCl^3 + O$	$C^2HCl^3 + O^2$
C^2Cl^4	$C^2Cl^4 + Cl^2$	$C^2Cl^4 + O$	»

En appliquant le même raisonnement aux combinaisons du méthylène, du propylène, du butyrène, de l'amylène, etc., du cétène et du mélissène; aux combinaisons du benzène, du phène, du toluène, du cymène, etc., puis en plaçant à côté d'eux leurs halydes, leurs hyperlaydes, leurs aldéhydes et leurs acides; frappé de l'harmonie, de l'élégance et de l'extrême simplicité de leurs formules, je ne puis m'empêcher de voir dans celles-ci l'arrangement même des atomes.

En partant de ces idées, construisons un arbre ou une série avec un carbure d'hydrogène quelconque, avec $C^{10}H^{10}$ par exemple, pris comme noyau.

Pour cela réunissons tous les corps qui, s'engendrant les uns par les autres, renferment ce noyau, et disposons-les

de la manière suivante :

	Nuclénides..... / Noyau fondamental	$C^{10}H^{10}$.
Dyadées (Hyperhalydes).	Hyperhydrénide..	$C^{10}H^{10} + H^2$;
	Dihalyde.....	$C^{10}H^{10} + Cl^2$;
	Tétr-halyde.....	$C^{10}H^{10} + Cl^4$;
	Hexhalyde.....	$C^{10}H^{10} + Cl^6$.
Monadées.....	Monalide.....	$C^{10}H^{10} + O$;
	Deutéride.....	$C^{10}H^{10} + O^2$;
	Tritonide.....	$C^{10}H^{10} + O^3$.

ou mieux encore,

Xéromonadées.....	Xéride.....	$D - Aq^{\frac{1}{2}}$ } ;
	Dixéride.....	$D - Aq$ } ;
	Anhydride.....	$T - Aq$ } .
	Di-anhydride....	$T - Aq^2$ } .
Monodyadées.....	Udolides.....	$C^{10}H^{10} + OH^2$.

Les dyadées renferment des dyades en sus du noyau.

Les monadées renferment des monades en sus du noyau.

Les monodyadées renferment des dyades et des monades en sus du noyau.

Les mots monalide, deutéride et tritonide indiquent seulement une composition, sans rien préjuger sur la nature ou les fonctions des monadées.

Si nous voulions ranger tous les corps de cette manière, nous aurions un trop grand nombre de petites séries. Mais nous avons un moyen très-simple pour réduire ce nombre, en augmentant celui des corps qui entrent dans une même série.

En effet, à chaque type du tableau précédent, pris comme exemple, nous pourrons rattacher une foule de variétés différentes. Pour cela, nous serons obligés de prendre le contre-pied de ce que font les chimistes : nous réunirons ce qu'ils séparent, et nous séparerons ce qu'ils réunissent.

Nous imiterons les botanistes qui rangent dans l'espèce *Rose*, la rose blanche, la rose jaune, la rose panachée, et n'attachent aucune importance aux couleurs des pétales, quoique ces couleurs puissent être formées de composés chimiques très-différents les uns des autres, c'est-à-dire que, dans le cas dont nous allons nous occuper, nous accorderons plus d'importance au nombre et à l'arrangement des atomes qu'à leur nature.

Rappelons-nous que le chlore, le brome, l'iode, le fluor, le résidu nitrique X et le résidu nitrique Y peuvent se substituer à l'hydrogène et jouer en quelque sorte son rôle.

En conséquence, prenons le noyau fondamental du tableau précédent, et opérons-y des substitutions équivalentes, c'est-à-dire enlevons 1, 2, 3,..., 10 atomes d'hydrogène, et remplaçons-les par le même nombre d'atomes de chlore, de brome, d'iode, de fluor, de X et de Y. Nous obtiendrons ainsi un grand nombre de composés que nous nommerons nuclénides ou *noyaux dérivés*, et que nous rangerons immédiatement à la suite du noyau fondamental.

Introduisons maintenant, dans les dyadées, les monadées et les monodyadées, ces noyaux dérivés à la place du noyau fondamental qu'elles renferment; alors nous aurons une foule de dyadées et de monodyadées dérivées.

Enfin nous augmenterons considérablement les composés d'une même série, en remplaçant, d'une part, de l'hydrogène par des métaux, dans les corps qui sont susceptibles d'éprouver ce genre de substitutions, comme les deutérides et les tritonides, et, de l'autre, en remplaçant l'oxygène des monadées et des monodyadées par du soufre, du sélénium ou du tellure.

Notre première série, en s'agrandissant ainsi, n'en deviendra pas plus compliquée, et elle prendra l'aspect suivant :

Nucléides....	Carbhydrène.....		$C^{10}H^{10}$;
	Carbhydrène	halydé..	$C^{10}H^{9}Cl$;
			$C^{10}Cl^{10}$;
			$C^{10}B^{5}Cl^{5}$;
		nitré...	$C^{10}H^{8}X^{2}$;
		nitrosé.	$C^{10}H^{9}Y$;
		halydo-nitré..	$C^{10}H^{6}Cl^{3}X$.
		etc.	
Dyadées (Hyperhalydes).	Hypernydrène.....		$C^{10}H^{10}+H^{2}$;
	Dihalyde.....		$C^{10}H^{10}+Cl^{2}$;
			$C^{10}Cl^{10}+Cl^{2}$;
	Tétr-halyde		$C^{10}H^{10}+Cl^{4}$;
			$C^{10}B^{10}+Cl^{4}$;
	Hexhalyde.....		$C^{10}H^{10}+Cl^{6}$;
			$C^{10}H^{5}Cl^{5}+Cl^{6}$;
			$C^{10}H^{4}Br^{4}X^{2}+Cl^{6}$;
			$C^{10}Cl^{2}B^{2}I^{2}X+B^{6}$.
Monadées.....	Monalide.....		$C^{10}H^{10}+O$;
			$C^{10}Cl^{10}+O$;
			$C^{10}H^{10}+S$;
			$C^{10}Cl^{10}+S$;
	Deutéride.....		$C^{10}H^{10}+O^{2}$;
			$C^{10}H^{9}K+O^{2}$;
			$C^{10}Cl^{9}K+O^{2}$;
			$C^{10}H^{8}X^{2}+O^{2}$;
			$C^{10}H^{10}+S^{2}$;
	Tritonide.....		$C^{10}H^{10}+O^{3}$;
			$C^{10}H^{9}K+O^{3}$;
			$C^{10}Cl^{9}K^{2}+O^{3}$;
			$C^{10}H^{10}+\begin{matrix}S\\O^{3}\end{matrix}$;
			$C^{10}H^{10}+S^{3}$;
			$C^{10}H^{9}K^{2}+S^{3}$.
Monodyadées..	Udolide.....		$C^{10}H^{10}+H^{2}O$;
			$C^{10}Cl^{10}+H^{2}O$;
			$C^{10}H^{10}+H^{2}S$;
			$C^{10}Cl^{10}+H^{2}S$;
			etc.

Ce tableau, comme on le voit, ne ressemble en rien à ceux qu'on nous donne ordinairement. Il renferme 30 à 40 corps qui, dans la méthode de Berzelius, seraient éloignés les uns des autres et répartis dans une dizaine de classes différentes. Remplaçons C^{10} H^{10} par C^2 H^4, et nous aurons les composés de la série de l'hydrogène bicarboné, qui comprend la liqueur des Hollandais, le perchlorure de carbone, le chlorure d'aldéhydène, l'aldéhyde, l'acide acétique, l'acide chloracétique, l'alcool, l'éther, etc.

Certainement les chimistes ont vu depuis longtemps que les corps que je viens de citer se métamorphosent les uns dans les autres; mais préoccupés de la théorie des radicaux, ils n'ont jamais songé à les rapprocher comme je viens de le faire. Ainsi M. Liebig met l'alcool et l'éther dans une même classe, parce qu'il suppose l'existence du même radical, l'éthyle; l'aldéhyde et l'acide acétique dans une seconde, comme renfermant de l'acétyle; j'ignore où il place les corps chlorés. M. Dumas réunit dans la même classe tous les corps dans lesquels il suppose que le composé C^4 H^8 existe; elle renferme l'hydrogène bicarboné, la liqueur des Hollandais, l'alcool et l'éther. Mais il rejette ailleurs l'acétique, parce qu'il y suppose, ou du moins y supposait cet arrangement, C^4 H^6 O^3 + H^2 O. Il en séparait également l'aldéhyde, le perchlorure de carbone, etc.

La série C^{10} H^{10}, telle que je viens de la donner, est loin d'être achevée; on n'y voit figurer ni les amides, ni les éthers, ni les acides amidés; en un mot aucune *diamérone*, les combinaisons précédentes constituant les *aplônes*. Je vais m'occuper de cette seconde partie de la série, en la présentant encore sous un jour théorique.

THÉORIE DES DIAMÉRIDES.

De l'existence des radicaux.

En examinant la théorie des radicaux, j'ai laissé de côté une question importante, savoir s'ils peuvent exister libres. Comme cette question se lie intimement à la théorie des diamérides, je vais m'en occuper maintenant.

Il doit paraître singulier, en présence du cyanogène, du cacodyle, de l'éthyle, du benzoïle, etc., qui ont été isolés, de demander si les radicaux peuvent exister. Ma question est sans doute mal posée; je devrais demander si le cyanogène, l'éthyle et le cacodyle libres sont des radicaux, si ce sont bien ceux dont on admet l'existence dans les cyanures, les éthers et les sels de cacodyle, et si l'on pourra isoler les radicaux des sulfocyanures, des persulfocyanures, des acides acétique, butyrique, citrique, etc.

Si cette question paraissait enveloppée de subtilité, il me suffirait de citer le benzoïle, que personne ne considère comme le radical des combinaisons benzoïques; les vapeurs nitreuses dont les partisans des copules n'admettent pas l'existence dans les composés nitrés, et l'éthyle libre analogue au gaz des marais et non à un corps simple, pour faire voir que la question peut être posée et doit être résolue.

Pour mieux examiner ce sujet, je reviens sur mes pas, ayant à étudier les produits qui résultent de l'action des corps composés les uns sur les autres. Je reprends le produit de l'action d'un corps simple sur un corps composé.

La naphtaline chlorée était considérée comme un chlorure analogue au chlorure d'aldéhydène et renfermant $Cl + C^{10} H^7$. Je disais, autrefois : Ce composé n'est pas une combinaison de chlore avec le radical $C^{10} H^7$; c'est le représentant de la naphtaline $C^{10} H^8$, c'en est une variété. La naphtaline soumise à l'action du chlore peut perdre un atome d'hydrogène; le reste, ou $C^{10} H^7$, privé de cet atome,

se détruirait si un autre atome ne venait prendre la place de l'hydrogène enlevé; c'est le chlore qui vient prendre cette place, et l'édifice naphtalique, ainsi étayé, conserve son arrangement. $C^{10}H^{7}$ est un corps incomplet, c'est un polyèdre qui, privé d'une de ses arêtes, se détruirait si l'on ne mettait une autre arête équivalente à sa place.

Je dis aujourd'hui, $C^{10}H^{7}$ ne peut exister, parce que le nombre des atomes d'hydrogène est impair. Il faut, pour éviter sa destruction, qu'une dyade, comme le chlore ou le brome, vienne combler le vide qu'il présente et former un nouveau corps à dyades paires.

La naphtaline, soumise à l'action de l'acide nitrique, perd encore 1 atome d'hydrogène, et le même reste $C^{10}H^{7}$ prend, non plus un corps simple, mais le reste des éléments de l'acide nitrique ou NO^{2} pour remplacer l'atome qui lui manque. Mais réciproquement, nous pouvons dire que l'acide nitrique $NO^{3}H$ est un polyèdre complet, que la naphtaline, en lui enlevant OH, a laissé un résidu NO^{2} qui ne peut exister à cause de son nombre impair. En conséquence, le reste des éléments de la naphtaline vient combler le vide offert par le résidu NO^{2} et former un nouveau polyèdre complet $C^{10}H^{7}NO^{2}$ à dyades paires.

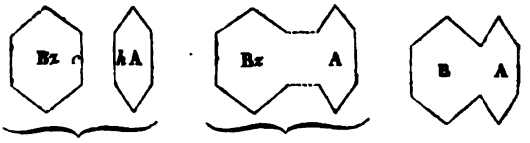
L'ammoniaque est un polyèdre complet; on ne peut lui enlever une arête d'hydrogène sans le détruire; NH^{2} ou l'amide à nombre impair ne peut exister.

Le chlorure de benzoïle est un polyèdre complet, une variété de l'essence d'amandes amères; on ne peut lui enlever son arête de chlore sans le détruire, car le reste, ou le benzoïle $C^{7}H^{5}O$, à cause de son nombre impair, ne peut exister.

Mais si l'ammoniaque et le chlorure de benzoïle viennent à se rencontrer, la première perdra H, le second Cl, et les deux restes, ne pouvant exister isolément, vont se servir mutuellement d'arête; NH^{2} remplira le vide occasionné par le départ de Cl, et, réciproquement, $C^{7}H^{5}O$ remplira le vide produit par l'élimination de H.

Pour faire comprendre ce remplacement réciproque de deux restes, je supposerai que, dans l'ammoniaque et le chlorure de benzoïle, les atomes sont disposés suivant les figures hexagonales :

Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.



Bz et A, *fig.* 1, représentent le chlorure de benzoïle et l'ammoniaque, au moment où ils vont réagir l'un sur l'autre, l'arête *c* en face de l'arête *h* qu'elle doit enlever. Bz et A, *fig.* 2, représentent les deux restes pendant la réaction, et BA, *fig.* 3, les deux restes après la réaction, ayant comblé, réciproquement, les vides qui s'étaient formés dans A et dans B.

La *fig.* 3 représente une diamérîde ou une figure qu'on peut diviser en deux parties A et B, mais à la condition de restituer à B l'arête soit de chlore, soit d'hydrogène qui lui manque, et de restituer également à A l'arête qu'il a perdue, ou bien une arête équivalente.

Sous un certain point de vue, la naphtaline chlorée $C^{10}H^7Cl$ pourrait être comparée à la diamérîde, *fig.* 3; B représenterait la naphtaline et A le chlore. Cette diamérîde pourrait se scinder en B et en A, mais à la condition d'une restitution. Il semble, au premier aspect, que B seul, ou le reste naphtalique, a besoin de reprendre l'arête qui lui manque; tandis que A ou le chlore, étant un corps simple, n'en a pas besoin. Mais on oublie que le chlore est une dyade, et que, libre, il renferme Cl^2.

Si les atomes sont disposés dans la benzamide comme dans la *fig.* 3, peut-on dire qu'elle renferme deux groupes séparés, deux radicaux, le benzoïle et l'amide; peut-on avoir l'espérance d'isoler ces radicaux?

Cette figure ne présente pas deux groupes isolés, elle ne

renferme ni benzoïle ni amide; il y a une certaine prédisposition dans l'arrangement des atomes qui nous permet d'entrevoir la possibilité de diviser cette figure en A et en B, mais à la condition de rendre à ces deux parties des nombres pairs; car, nous le répétons, ni le benzoïle ni l'amide, à cause de leurs nombres impairs, ne peuvent exister. Si nous remplaçons l'ammoniaque par l'aniline, nous aurons la benzanilide avec un groupement analogue à la *fig.* 3. Il n'y aura dans ce groupement ni benzoïle ni amide anilique; mais il y aura quelque chose de l'acide benzoïque ou du chlorure de benzoïle; il y aura quelque chose de l'aniline. Ces deux témoins ne seront pas confondus; le carbone s'y trouvera sous deux formes, prêt à régénérer le chlorure de benzoïle et l'aniline.

Cependant, dira-t-on, le benzoïle existe libre, et sans ses propriétés qui ne ressemblent pas à celles d'un corps simple, on pourrait très-bien supposer qu'il existe aussi dans les combinaisons benzoïques.

Examinons la valeur de cette objection : On essaye d'enlever de l'eau à l'acide acétique $C^2H^4O^2$, afin d'obtenir l'acide anhydre : s'il cède H^2O, on obtiendra C^2H^2O, qui n'est pas l'acide anhydre. Pour donner celui-ci, il ne devrait céder que $HO^{\frac{1}{2}}$, ce qui est impossible, à moins que 2 atomes ne se réunissent. Alors on aurait

$$2\,C^2H^4O^2 - H^2O = C^4H^6O^3.$$

Peut-on dire, d'après cela, que l'acide acétique anhydre existait dans l'acide acétique d'où on l'a extrait? Ce serait dire que le contenant est plus petit que le contenu. Il est vrai qu'on pourrait attribuer à l'acide acétique cette formule,

$$C^4H^8O^4,$$

et par conséquent y supposer la présence de l'acide anhydre; mais on ne ferait que reculer la difficulté, car si $C^4H^8O^4$ était la formule de l'acide acétique, $C^8H^{12}O^6$ deviendrait celle de l'acide anhydre.

Je crois avoir démontré, avec surabondance de preuves, que si les cyanures, le chlorure de cacodyle et celui d'éthyle renferment CNM, ClC^2H^6As, ClC^2H^5, le cyanogène, le cacodyle et l'éthyle libres doivent contenir C^2N^2, $C^4H^{12}As^2$ et C^4H^{10}. Ne pourrait-on pas en conclure, comme pour l'acide acétique anhydre, que ces radicaux ne peuvent pas exister dans les combinaisons d'où on les a extraits?

Remarquons d'abord une différence essentielle qui existe entre la composition de l'acide acétique anhydre et celle de ces radicaux; c'est que la formule du premier est indivisible, tandis que celles des radicaux sont toujours divisibles en deux parties égales : ainsi le cacodyle $= 2C^2H^5As$, le cyanogène $= 2CN$, l'éthyle $= 2C^2H^5$.

Or, comme l'hydrogène libre est $2H$ et qu'il se divise en deux pour former du chlorure, du bromure, du nitrate d'hydrogène, ClH, BH, NO^3H, ne pourrait-on pas admettre, par analogie, que les radicaux sont binaires et se dédoublent pour former des cyanures, des chlorures et des nitrates? C'est ce que nous allons examiner.

Lorsqu'on fait agir le zinc sur le chlorure de cacodyle, le chlore est enlevé, et l'on obtient du cacodyle. Cette réaction ne peut avoir lieu qu'à la condition que 2 molécules de chlorure de cacodyle y prennent part. La réaction n'est pas

$$Zn + ClC^2H^6As = ClZn + C^2H^6As;$$

car, premièrement, le zinc est une dyade qui ne peut se mettre en équation qu'à l'état entier ou de Zn^2, et, secondement, C^2H^6As, à cause de son nombre impair, ne peut exister. On doit donc avoir

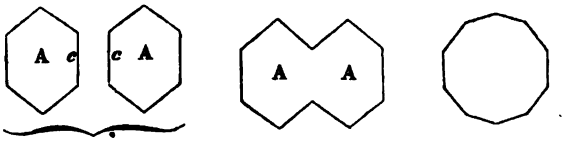
$$Zn^2 + 2ClC^2H^6As = 2ClZn + C^4H^{12}As^2.$$

Il reste à savoir si le cacodyle est $C^4H^{12}As^2$ ou bien $(C^2H^6As)^2$ analogue à H^2 ou Zn^2.

Reprenons nos hexagones : soient A et A deux hexagones égaux représentant 2 molécules de chlorure de cacodyle, les

deux arêtes de chlore *c* étant sur le point d'être enlevées par le zinc :

Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6.



Après l'enlèvement de ces deux arêtes, les deux restes, pour éviter la destruction, ou bien se réuniront en formant une molécule complexe, une diamérone, *fig.* 5, ou bien se confondront en une molécule simple et décagonale, *fig.* 6.

Si les atomes sont disposés comme dans la *fig.* 6, c'est-à-dire si le cacodyle libre n'est pas le radical des combinaisons cacodyliques, alors il devra, avec le chlore, se comporter comme une molécule simple de naphtaline, d'aniline ou d'acide acétique, c'est-à-dire donner les combinaisons suivantes :

$$C^4 H^{12} As^2 + Cl^2 \text{ ou } + Cl^4;$$
$$C^4 H^{11} Cl As^2;$$
$$C^4 H^{11} Cl As^2 + Cl^2;$$
$$C^4 H^6 Cl^6 As^2;$$
Etc.

Si, au contraire, les atomes sont disposés comme dans la *fig.* 5, si le cacodyle est une diamérone, le chlore pourra la diviser en deux parties égales, mais à la condition de remplacer les arêtes qui manquent. On aura donc

$$(C^2 H^6 As)^2 + Cl^2 = C^2 H^6 As Cl + C^2 H^6 As Cl.$$

Alors il sera permis de dire que le cacodyle libre est bien le radical qui existe dans les sels cacodyliques ; mais il faudrait ajouter que, même dans ceux-ci, il ne forme pas un groupe tout à fait isolé, et que son existence y est pour ainsi dire conditionnelle, puisque c'est un corps incomplet qui a be-

soin d'un complément pour se soustraire à la destruction.

Le cacodyle libre se comportant avec le chlore comme je viens de le supposer en dernier lieu, on peut admettre qu'il est bien le radical divisible qui forme les combinaisons cacodyliques, que ce radical soit ou non un *hydrogène cacodinique*, ainsi que je l'ai admis dans un des chapitres précédents.

Avec le chlorure ou l'iodure d'éthyle, on obtient l'éthyle, corps incomplet qui se double à l'état naissant, pour former soit une diamérone avec le carbone sous deux formes, soit une figure décagonale avec le carbone sous une seule forme. Pour décider la question, on traite l'éthyle par le chlore : il se comporte comme la naphtaline, comme l'hydrogène bicarboné, ou mieux comme le gaz des marais, qui est indivisible; il éprouve des substitutions chlorées, mais il ne se dédouble pas pour régénérer le chlorure d'éthyle. Il faut donc en conclure que ce n'est pas un radical, et qu'il n'existe pas plus dans les combinaisons éthyliques que l'acide acétique anhydre n'existe dans l'acide acétique. Si les éthers renferment de l'éthyle, si celui-ci peut un jour être mis en liberté, sa formule se représentera pas $(C^2H^5)^2$. Isomère de l'éthyle que nous connaissons, il devra pouvoir se diviser en deux parties égales sous l'influence du chlore, et régénérer le chlorure d'éthyle.

On peut admettre que certains radicaux existent comme tels dans certaines combinaisons, mais que, une fois en liberté, ils se comportent tout autrement que des corps simples. Tel est, par exemple, l'acide hypo-azotique, qui existe dans les corps nitrés sous une forme incomplète NO^2. Vient-on à le mettre en liberté, il se double et donne l'acide hypo-azotique $(NO^2)^2$, qui ne possède pas les propriétés d'un corps simple. Ainsi, lorsqu'on fait agir le chlore sur la naphtaline nitrée, NO^2 est mis en liberté, non d'après l'équation suivante :

$$C^{10}H^7X + Cl = C^{10}H^7Cl + X,$$

car nous savons qu'une demi-molécule de chlore libre n'existe pas, mais bien d'après celle-ci :

$$2\,C^{10}H^7X + Cl^2 = 2\,C^{10}H^7Cl + X^2.$$

Ce que je viens de dire de l'acide hypo-azotique peut, sans doute, s'appliquer à d'autres corps qui sont peut-être incapables d'exister libres, mais susceptibles de *tenir la place* d'un corps simple dans certaines combinaisons. Tels pourraient être l'uranyle, l'amide, l'éthyle lui-même dans certains cas : ces corps agiraient par leur masse, en remplissant les vides occasionnés par le départ de corps simples; mais ils ne joueraient pas le rôle de ceux-ci, et ils modifieraient plus ou moins profondément les propriétés des composés dans lesquels ils seraient restés.

Ce raisonnement pourrait s'appliquer au cyanogène des cyanures et du chlorure de cyanogène, qui, dans ces corps, ne possède pas une existence à part, puisque, admettons-le pour un instant, ceux-ci sont constitués comme le font voir ces formules :

$$CMN, \quad CClN.$$

On sait qu'en mettant ce dernier (le chlorure de cyanogène) en présence de l'aniline, le chlore enlève 1 atome d'hydrogène à celle-ci, et qu'il se forme de la mélaniline $C^{18}H^{10}N^2$. Mais cette mélaniline est alcaline comme la chloraniline et la nitraniline, et, de plus, elle se comporte avec le cyanogène libre exactement comme l'aniline. Il se forme :

Avec l'aniline.... $\left\{\begin{matrix} C^6H^7N \\ C^6H^7N \end{matrix}\right.$ $+ C^2N^2$ de la cyaniline;

Avec la mélaniline $\left\{\begin{matrix} C^6H^7N \\ C^6H^6CyN \end{matrix}\right.$ $+ C^2N^2$ de la cyamélaniline.

L'analogie de ces deux bases et la connexion des deux formules sont telles, qu'il est difficile de ne pas admettre qu'elles ont la même constitution, et que, par conséquent,

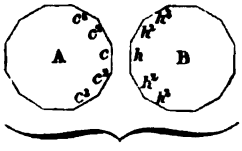
la cyamélaniline est de la cyaniline dont l'atome d'hydrogène est remplacé par Cy ou CN, qui n'est pas du cyanogène, mais le résidu du corps que l'on nomme chlorure de cyanogène. Ce résidu n'est pas plus du cyanogène que l'aldéhyde n'est de l'acide butyrique; il tient lieu de l'hydrogène qui manque, tout comme les vapeurs nitreuses dans la nitraniline.

Nous avons essayé de nous rendre compte de ce qui se passe lorsque deux corps composés, en agissant l'un sur l'autre, éliminent un seul atome d'eau ou d'acide chlorhydrique, comme lorsque le chlorure de benzoïle ou l'acide benzoïque agissent sur l'ammoniaque ou sur l'aniline. Examinons maintenant le produit qui se forme lorsque l'acide benzoïque et l'ammoniaque éliminent 2 atomes d'eau pour former le benzonitryle $C^7 H^5 N$.

Faut-il voir dans celui-ci un composé de cette forme $C^7 H^5 + N$, ou de celle-ci $C^7 H^5 + NH$, ou bien, comme on l'admet généralement, un cyanure $CN + C^6 H^{12}$?

L'eau dégagée s'est formée par l'action de l'hydrogène de l'ammoniaque sur l'oxygène de l'acide. Les deux nouveaux vides sont encore comblés, mais par un plus petit reste de l'ammoniaque et par un plus petit reste de l'acide. Ces deux restes ne sont ni isolés ni confondus; ils forment une nouvelle diamérides susceptible de division, et toujours à la condition d'une restitution des arêtes qui manquent.

Fig. 7.



Soient A, *fig.* 7, un chloride ou un polygone à quatre, cinq ou six arêtes de chlore, et B un alcaloïde ou un polygone hydrogéné. En réagissant l'un sur l'autre, ils pourront

perdre successivement les arêtes h et c, puis h^1 et c^1, h^2 et c^2, etc., en donnant les halodiamérides représentées par les *fig.* 8, 9 et 10 :

Fig. 8.

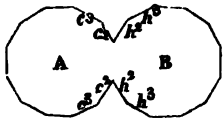


Fig. 9.

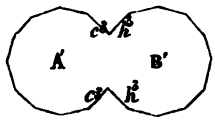
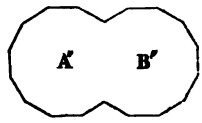


Fig. 10.



On voit que les restes ne sont séparés ni confondus, et que, à cause de leur construction, ils sont prédisposés à se diviser en A′ et en B′, en A″ et en B″, etc., mais toujours à la condition d'une restitution de c, c^1, c^2, etc., et de h, h^1, h^2, etc., ou bien d'une indemnité équivalente.

Ainsi, avec le perchlorure de phosphore et l'ammoniaque, on pourrait avoir successivement :

$$PCl^5 + H^3N - ClH = (PCl^4, H^2N),$$
$$(PCl^4, H^2N) - ClH = (PCl^3, HN),$$
$$(PCl^3, HN) - ClH = (PCl^2, N).$$

Je n'admets pas que, dans les trois nouveaux composés, il y ait les radicaux H^2N, HN, N, PCl^4, PCl^3 et PCl^2. Cependant les restes ne sont pas confondus : dans chacun de ces composés il y a toujours un témoin de l'ammoniaque et un témoin du perchlorure de phosphore, ou, ce qui revient au même, de l'acide phosphorique. En traitant ces trois composés par l'eau, par l'ammoniaque, par l'acide chlorhydrique, par la potasse, par la chaleur, etc., on peut obtenir un grand nombre de nouvelles combinaisons renfermant encore deux témoins qui sont toujours prêts, à l'appel du chimiste, à régénérer, l'un l'ammoniaque, et l'autre l'acide phosphorique.

Prenons le composé PCl^2N, ou le chlorophosphure d'azote, et, au lieu de $3ClH$ qu'il a perdu, donnons-lui

une indemnité d'une autre nature, par exemple de l'ammoniaque; alors on aura

$$PCl^3N + H^3N - H^3Cl^3 = PHN^2, \text{ phospham.}$$

Le phospham, traité par l'eau, donnera

$$PHN^2 + H^2O = PH^3N^2O, \text{ phosphamide.}$$

La phosphamide chauffée perdra de l'ammoniaque en donnant

$$PH^3N^2O - H^3N = PNO, \text{ biphosphamide.}$$

Ce même chlorophosphure d'azote, sous l'influence de l'eau, se transformera, suivant les circonstances, en acide azophosphorique ou en acide biazophosphorique.

Vient-on maintenant à traiter le chlorophosphure d'azote, le phospham, la phosphamide, la biphosphamide, l'acide azophosphorique et l'acide biazophosphorique par la potasse ou par l'acide sulfurique; alors tous les témoins, recevant des indemnités équivalant à ce qu'ils ont perdu, régénéreront l'acide phosphorique et l'ammoniaque.

Je sais bien qu'on attribue au chlorophosphure d'azote, au phospham, aux acides azo et biazophosphorique d'autres formules; mais, nous l'avons déjà dit, M. Gerhardt et moi, et je ne crains pas de le répéter, toutes celles-ci sont aussi inexactes que les réactions sont incompréhensibles avec elles.

Si, dans les métamorphoses précédentes, on ne voulait voir qu'un résultat des affinités indépendant de l'arrangement atomique, il faudrait en conclure que l'aniline et la chloraniline devraient se composer autrement que l'ammoniaque; que les diamérides de cette dernière, par exemple, devraient donner, avec la potasse, du chlorure de potassium. Eh bien, je crois pouvoir le prédire, elles régénéreront l'acide et la chloraniline qui leur auront

donné naissance. Que savons-nous d'ailleurs sur l'affinité? qui se serait attendu à voir la bichlorisatine, sous l'influence de la potasse en fusion, donner du carbonate au lieu de chlorure de potassium?

Ce que je viens de dire pour deux corps composés qui donnent des diamérides en perdant 1, 2, 3, etc., Aq ou HCl, peut s'appliquer à un plus grand nombre.

Ainsi l'acide phosphorique étant tribasique, on pourrait obtenir avec lui un sel triple d'ammoniaque, d'aniline et d'éthylamine. Ce sel triple pourrait se transformer en triamide amm-anil-éthylamique composée de quatre témoins, *fig.* 11, P central ou phosphorique, Am, An et Et angulaires ou alcalins.

Fig. 11.

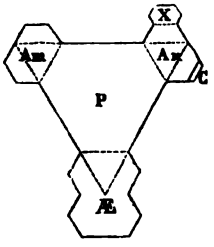
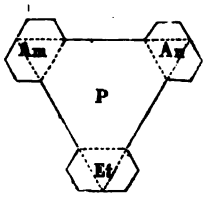


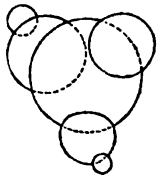
Fig. 12.



Nous pourrions encore supposer que la triamide est formée, *fig.* 12: 1° par de l'ammoniaque Am, 2° par de la nitrochloraniline An, X, Cl, et 3° par l'éthylamine ou de l'ammoniaque éthylée Æ. Cette diamérides se prêterait, suivant la nature des réactifs, à des divisions de plusieurs espèces. Ainsi elle pourrait régénérer les quatre corps qui ont servi à la former, ou bien laisser dégager la nitrochloraniline et l'éthylamine en donnant de l'acide phosphamique. Par l'hydrogène sulfuré, elle serait susceptible, en échangeant X contre Ad, de se transformer en une autre triamide à résidu de chlorosémibenzidam, etc., semblable à des bulles

de savon accolées, *fig.* 13, mais dont le plan de jonction serait crevé ou enlevé. Il en résulte que les deux bulles, avec les vides, ne pourraient exister séparément, et qu'il faudrait pour cela boucher les deux vides qu'elles forment par leur séparation. On pourrait imaginer plusieurs bulles accouplées les unes aux autres.

Fig. 13.



On conçoit qu'un tel édifice, sous un choc trop violent, pourrait se diviser, suivant des plans qui n'y existent pas, en acides phosphorique, carbonique et chlorhydrique, et en azote et hydrogène.

Si nous avions toutes les diamérides sous les yeux, avec leurs arrangements respectifs, il nous serait facile de les classer; mais cela n'étant pas, je me hâte d'abandonner les hypothèses pour revenir à l'expérience.

FORMULES SYNOPTIQUES.

Deux systèmes s'offrent à nous pour représenter la composition des corps, celui des formules brutes et celui des formules rationnelles.

En adoptant le premier, il faudrait représenter le sulfate de quinine par

$$C^{36}H^{46}N^{4}SO^{8}.$$

Je ne m'y arrêterai pas, puisqu'il n'est suivi par aucun chimiste jusque dans ses dernières conséquences.

Avec le second système, on tombe dans les hypothèses, les copules et les radicaux; et, pour un corps aussi simple que l'acide acétique, on a à choisir entre une douzaine de

formules. D'ailleurs toutes les hypothèses qui ont été proposées ont le grave inconvénient, même en ne les considérant que comme des conventions, d'être trop arbitraires, puisque la même personne, en suivant un même système, peut attribuer à un même corps des formules différentes. Cependant il est un point sur lequel la plus grande partie des chimistes sont d'accord, c'est de représenter la composition des oxacides par de l'eau, plus le reste des éléments de l'acide; ainsi on trouve plus d'avantage à écrire la composition des acides sulfurique et acétique ainsi :

$$SO^3 + H^2O \quad \text{et} \quad C^4H^6O^3 + H^2O,$$

que de la manière suivante :

$$SH^2O^4 \quad \text{et} \quad C^2H^4O^2.$$

Aussi, voyez à quelle conséquence conduit cette notation : c'est qu'on est obligé de séparer les acides en deux classes, les sels également en deux classes; de mettre, d'un côté, les chlorures, les sulfures, les cyanures, les sulfocyanures, les mellonures, etc., et, de l'autre, les sulfates, les cyanates, les cyamélurates, etc.

Je viens de jeter un coup d'œil sur quelques-uns des Traités de chimie qui ont été publiés dans ces derniers temps, et, à l'exception de quelques ouvrages écrits, d'un bout à l'autre, sous l'influence des idées de Berzelius, je ne vois que contradiction, ou plutôt indifférence sur la manière de représenter la composition des corps. Le même auteur fait de l'acide tartrique un composé bibasique, et considère l'acide sulfurique comme monobasique; de l'essence d'amandes amères, il fait un hydrure, et de l'aldéhyde un hydrate; il considère les cyanates comme des oxacides, les sulfocyanures comme des hydracides; cette amide est un hydrate, celle-ci n'en est pas, etc.

Il est évident qu'on ne croit plus aux formules dualistiques, mais qu'on y tient fortement, non pas qu'on se

soucie beaucoup plus de cette formule-ci que de celle-là ; il suffit seulement qu'elles soient dichotomiques, à la façon de celle de l'alun, qui se divise en eau et sel double, celui-ci en deux sels simples, ces sels en acide et en oxyde, et cet acide et cet oxyde chacun en deux corps simples.

Est-ce que cet accord presque unanime dans l'emploi des formules, je ne dirai pas dualistiques, mais dichotomiques, ne tiendrait pas à la nature de l'esprit humain qui tend sans cesse à diviser, sous-diviser, à sérier, en un mot, les sujets de ses études, afin de soulager la mémoire, en établissant des généralités à chaque division et sous-division ?

Est-ce que la plupart des chimistes, sans s'en rendre compte, ne chercheraient pas simplement, à l'aide de leurs formules divisées et sous-divisées, un moyen de retenir la composition et la fonction des corps auxquels ils les appliquent ? Alors le problème dont on cherche la solution dans l'arrangement des atomes reviendrait à celui-ci :

Trouver un système conventionnel à l'aide duquel on puisse retenir facilement la composition des corps, et donner des formules analogues aux corps analogues.

On aurait ainsi les avantages des formules brutes et rationnelles, sans en avoir les inconvénients.

En m'occupant de résoudre ce problème, je ne m'en suis pas dissimulé la difficulté, et je suis loin de penser que je l'ai résolu d'une manière satisfaisante. Cependant je crois devoir donner le résultat de mes recherches, parce qu'il engagera peut-être d'autres chimistes à s'occuper du même sujet et à perfectionner ma méthode, ou à en donner une meilleure.

Cela serait à désirer, surtout dans ce moment où les systèmes sur l'arrangement des atomes vont recevoir une nouvelle impulsion. Comme il n'est pas probable qu'on s'entende là-dessus d'ici à longtemps, il serait avantageux pour tout le monde d'avoir un terrain neutre sur lequel on pût se reconnaître et tomber d'accord.

J'emploie des *formules synoptiques*, à l'aide desquelles j'essaye de faire ressortir certains rapports numériques que présentent les corps sériés, et je tâche de donner aux corps analogues des formules analogues. Ainsi, si j'attribuais aux sulfates cette formule

$$SM^2 + O^4,$$

et si je considérais l'éther sulfurique comme un sulfate, je le représenterais aussi par

$$S\,Et^2 + O^4.$$

Si, au contraire, je l'envisageais comme une diamide, je lui donnerais la formule des diamides.

Quelle que soit la formule que j'emploierai, par exemple celle des diamides, on pourrait y voir une hypothèse; car il n'est pas démontré, au moins pour tout le monde, que cet éther soit une diamide.

Qu'on veuille bien y faire attention, il ne s'agit pas de savoir si, dans cet éther, il y a tel ou tel arrangement atomique, mais bien de déterminer s'il a les propriétés d'un sel ou d'une diamide. Nous sommes donc sur le terrain de l'expérience. Il est vrai que, tant qu'on ne saura pas si l'éther sulfurique est l'un ou l'autre, on ne pourra lui attribuer qu'une formule brute ou une formule synoptique plus ou moins probable. Mais il ne peut en être autrement, puisque nous avons imposé à notre système la condition de représenter la fonction à l'aide de la formule; demander plus, ce serait exiger d'un naturaliste qu'il fît une classification à l'aide de laquelle on pourrait déterminer la place que doit occuper un animal dont on ne connaîtrait que la peau. Si une pareille classification était possible, elle ne représenterait pas les rapports qui existent entre cet animal et les autres; ce serait tout bonnement un mauvais dictionnaire. On ne doit donc pas s'attendre à me voir donner une formule synoptique à la bétuline ou à l'anémonine; le dualisme seul est capable, au simple aspect de la composition

centésimale de ces corps, de nous dire immédiatement si ce sont des oxydes, des hyperoxydes, des éthers ou des corps copulés, en nous donnant en même temps l'arrangement de leurs atomes.

Avant de m'occuper de la chimie organique, je dois dire quelques mots sur la manière dont je formule les substances minérales.

Le grand usage que j'ai fait, dans ce cas, des formules brutes et rationnelles, me permet de déclarer que les premières sont préférables aux secondes. Je les emploierai donc, mais en les disposant de manière à faire ressortir certains rapports réguliers qu'elles offrent lorsqu'on les compare les unes avec les autres, comme dans les exemples que je vais citer.

Le signe + dont je me sers est simplement destiné à appeler l'attention sur les rapports que je veux signaler; bon dans un tableau synoptique, il devient inutile dans une formule isolée.

Acides monobasiques du chlore, de l'azote, etc.

FlH	ClH	BH	IH	»
»	$ClH + O$	$BH + O$	»	»
»	$ClH + O^2$	»	»	$NH + O^2$
»	$ClH + O^3$	$BH + O^3$	$IH + O^3$	$NH + O^3$
»	$ClH + O^4$	»	$IH + O^4$	»

Acides bibasiques du soufre, etc.

H^2O	H^2S	S^2, O^6H^2	$SH^2 + O^3$	$SeH^2 + O^3$	$TeH^2 + O^3$
H^2O^2	H^2S^2	S^3, O^6H^2	$SH^2 + O^4$	$SeH^2 + O^4$	$TeH^2 + O^4$
	H^2S^3	S^4, O^6H^2	$SH^2 + O^5$		
	H^2S^4	S^5, O^6H^2	$SH^2 + S$		
	H^2S^5 (1)				

(1) Peu importe que cet acide existe ou non; il suffit qu'il y ait un quintisulfure de potassium ou d'ammonium. Peu importe que CO^6H^2 existe ou non; il suffit qu'il y ait des carbonates. Ces formules des acides représentent des types salins.

	PH^3	AsH^3
Monobasique.....	$PH^3 + O^2$	
Bibasique.....	$PH^3 + O^3$	$AsH^3 + O^3$?
Tribasique.....	$PH^3 + O^4$	$AsH^3 + O^4$
	$PH^3 + S^4$	$AsH^3 + S^4$
	$PH^3 + \left\{\begin{matrix} O^3 \\ S \end{matrix}\right\}$	$AsH^3 + \left\{\begin{matrix} O^3 \\ S \end{matrix}\right\}$.

Comme nous ne savons pas ce que c'est qu'un borate et un silicate neutre, et que nous ignorons s'il y a des acides para, méta, etc., borique et silicique, ce qu'il y a de mieux à faire, en attendant que nous soyons plus instruits, c'est de représenter les acides par BHO^2 et $Si\,H^2\,O^2$.

Quant aux acides pyro, méta, para, iso, etc., phosphorique, arsénieux, arsénique, titanique, stannique, tungstique, silicique, etc., il faut signaler le rapport qui existe entre l'acide anhydre et la base, puisque c'est ce rapport qui est variable. Malheureusement nous ignorons la composition de la plupart de ces sels, car nous ne savons pas si l'eau qu'ils renferment est ou non essentielle à leur constitution. Les formules brutes sont encore ce qu'il y a de mieux dans ce cas, car on y saisit aussi facilement le rapport de l'acide à la base que dans les formules dualistiques.

La composition des acides étant connue, celle des anhydrides, des chlorides et des sels s'en déduit immédiatement, surtout celle de ces derniers, car il suffit de remarquer que l'hydrogène basique peut s'échanger contre son équivalent d'un métal quelconque. Nous avons fait voir précédemment que, en ne connaissant que les acides anhydres, on ne peut pas en déduire la composition des sels. Ainsi, qui se douterait que les trois anhydrides hypophosphoreux, phosphoreux et acétique, P^2O, P^2O^3, $C^4H^6O^3$, donnent des sels qui renferment $P^2O + M^2H^4O^3$, $P^2O^3 + M^4H^2O^3$ et $C^4H^6O^3 + M^2O$?

Quant aux sels doubles, triples, acides basiques et hydratés, tant de la chimie minérale que de la chimie organique, j'ai déjà indiqué (*voyez* sels, acides hydratés) comment il fallait représenter leur composition.

En tous cas, je ne verrais aucun inconvénient à substituer à mes formules fractionnaires les suivantes :

$$\left.\begin{matrix} SO^4FZ + 3Aq \\ SO^4Am^2 + 3Aq \end{matrix}\right\} \text{au lieu de } SO^4F^{\frac{1}{2}}Z^{\frac{1}{2}}Am + 3Aq;$$

$$\left.\begin{matrix} 3(SO^4Al^2 + 6Aq) \\ SO^4K^2 + 6Aq \end{matrix}\right\} \text{au lieu de } SO^4K^{\frac{1}{5}}Al^{\frac{3}{5}} + 6Aq;$$

$$\left.\begin{matrix} 2(CO^3Na^2 + 6Aq) \\ CO^3K^2 + 6Aq \end{matrix}\right\} \text{au lieu de } CO^3K^{\frac{3}{7}}Na^{\frac{4}{7}} + 6Aq;$$

seulement je trouve la seconde méthode préférable, quand il s'agit de donner un tableau des sels d'un même acide, comme dans ces exemples :

CO^3H^2,	SO^4H^2;
» KH,	» KH;
» K^2,	» K^2;
» $K^{\frac{2}{3}}Na^{\frac{4}{3}}$,	» $K^{\frac{1}{2}}Ac^{\frac{3}{2}}$;
» CaMg,	» CaNa.

Venons à la chimie organique. Pour représenter la composition des aplônes, je prendrai simplement les formules que j'ai données dans l'hypothèse des noyaux dérivés ; ce qui revient à dire que les aplônes ont une composition telle, qu'on peut la représenter par un noyau constant (ou ses dérivés chlorés) plus 1, 2 et 3 molécules dyadiques ou monadiques. De sorte que si nous représentons le noyau fondamental par R et ses dérivés par R′, R″, R‴, etc., les aplônes auront les formules suivantes :

R	R′	R″
$R + Cl^2$	$R' + Cl^2$	$R'' + Cl^2$
$R + Cl^4$	$R' + Cl^4$	$R'' + Cl^4$
$R + Cl^6$	$R' + Cl^6$	$R'' + Cl^6$
$R + O$	$R' + O$	$R'' + O$
$R + O^2$	$R' + O^2$	$R'' + O^2$
$R + O^3$	$R' + O^3$	$R'' + O^3$
$R + H^2O$	$R' + H^2O$	$R'' + H^2O$

$RO^2 - \frac{1}{2}$ et Aq, $R'O^2 - \frac{1}{2}$ et Aq. $R''O^2 - \frac{1}{2}$ et Aq

$RO^3 -$ 1 et 2 Aq, $R'O^3 -$ 1 et 2 Aq, $R''O^3 -$ 1 et Aq.

Si l'on fait attention, ensuite, aux rapports que j'ai signalés entre le carbone et l'hydrogène des divers ordres et séries, on verra que deux ou trois minutes suffisent pour avoir une idée parfaitement claire de la moitié des combinaisons organiques et pour retenir leur composition.

Quant aux diamérones, ou plutôt aux diamérides, rien n'est plus facile, à l'aide des noms que je leur ai donnés précédemment, que de retenir leur composition, et même de les représenter par des formules qui indiquent en même temps leurs fonctions. Ainsi on pourrait représenter

L'acétamide par $C^2H^4O^2 + H^3N - H^2O$;
L'acétalèse » $C^2H^4O^2 + H^3N - 2H^2O$;
L'oxamide » $C^2H^2O^4 + 2H^3N - 2H^2O$.

Mais ces formules indiquant une opération à faire, il faut leur en substituer d'autres dans lesquelles cette opération soit toute faite.

Pour cela, deux moyens se présentent : l'un, fondé sur la notation des sels d'ammoniaque; l'autre, sur la notation des sels d'ammonium.

Dans le premier cas, on écrit l'alcali, l'alcool ou le carbure d'hydrogène, etc., à la suite de l'acide dont on le sépare par un trait; puis on retranche l'eau en prélevant l'oxygène sur l'acide, et l'hydrogène sur l'autre matière; le

reste, sans faire de permutation dans les lettres, donne la formule synoptique de la diaméride.

Soit acétate d'aniline....	$C^2H^4O^2 \mid C^6H^7N$
on retranche.....	$\quad -O \quad H^2$
il reste acétanilide.....	$C^2H^4O \mid C^6H^5N$
En en retranchant encore	$\quad O \quad H^2$
il reste acétalèse anilique.	$C^2H^4 \mid C^6H^3N$

Mais comme ces formules ne désignent pas le genre de la diaméride, j'y ajoute un chiffre affecté du signe — qui indique la quantité d'eau éliminée, comme dans ces exemples :

Acétanilide..... $C^2H^4\overset{-1}{O} \mid C^6H^5N$;

Acétalèse anilique.. $C^2H^4 \mid \overset{-2}{C^6H^3N}$.

Dans le second cas, on ajoute l'alcali, l'alcool, le carbure d'hydrogène, etc., à l'hydrogène basique de l'acide, comme pour en faire un sel d'ammonium, d'anilum, d'alcoolum, d'hydrocarbum, etc., puis on opère la soustraction de l'eau comme précédemment. Au lieu de séparer l'acide de la base par un trait, j'emploie alors la parenthèse. On a donc :

Acétate d'ammonium... $C^2O^2H^3(H^4N)$;

Acétamide..... $C^2O\,H^3\overset{-1}{(H^2N)}$;

Acétalèse..... $C^2\;\;H^3\overset{-2}{(N)}$.

Cette notation fait voir que toutes les amides ont des formules analogues, qu'il en est de même des diamides, des acides amidés, etc. Ainsi l'on a :

Amides.

Acétamide..... $C^2O\,H^3\overset{-1}{(H^2N)}$;

Acétanilide..... $C^2O\,H^3\overset{-1}{(C^6H^5N)}$;

Éther acétique..... $C^2O\,H^3\overset{-1}{(C^2H^4O)}$;

Formiate d'éthyle..... $C\,O\,H\overset{-1}{(C^2H^4O)}$.

Diamides.

Carbamide..... $CO(\overset{-1}{H^2N})(\overset{-1}{H^2N})$ ou $CO(\overset{-2}{H^2N})^2$;

Carbamides { anilo-ammon.. $CO(\overset{-1}{C^6H^6N})(\overset{-1}{H^2N})$;
éthylo-ammon. $CO(\overset{-1}{C^2H^5O})(\overset{-1}{H^2N})$;

Oxamide..... $C^2O^2(\overset{-1}{H^2N})(\overset{-1}{H^2N})$;

Oxamides { anilo-ammonique $C^2O^2(\overset{-1}{C^6H^6N})(\overset{-1}{H^2N})$;
éthylo-ammoniq. $C^2O^2(\overset{-1}{C^2H^5O})(\overset{-1}{H^2N})$;
méthylo-éthyliq. $C^2O^2(\overset{-1}{C^2H^5O})(\overset{-1}{CH^3O})$.

Acides amidés.

L'oxalate acide d'ammoniaque étant

$$C^2O^4(H^4N)H,$$

on doit avoir :

Acides { oxamique..... $C^2O^2(\overset{-1}{H^2N})H$;
oxamates..... $C^2O^2(\overset{-1}{H^2N})M$;
carbamique..... $CO^2(\overset{-1}{H^2N})H$;
carbanilique..... $CO^2(\overset{-1}{C^6H^6N})H$.

Lorsque l'acide chlorhydrique agit sur l'alcool, il y a, comme dans la formation des éthers à oxacides, une combustion; mais ici c'est l'acide qui cède l'hydrogène, et l'alcool le reste de l'hydrogène et l'oxygène. Donc, pour noter l'éther chlorhydrique d'une manière qui indique l'analogie qu'il y a entre sa formation et celle des autres éthers, il faut faire l'opération suivante :

$$\begin{array}{l|l} ClH & C^2H^6O \\ -H & HO \end{array}$$

$$\overset{-1}{Cl}\,|\,C^2H^5 \quad \text{éther chlorhydrique.}$$

Nous avons vu ailleurs que l'acide nitrique se conduit à peu près de même, c'est-à-dire qu'il fournit à la combustion la moitié de l'hydrogène et l'oxygène, tandis que l'autre moitié de l'hydrogène est fournie par la matière organique. On a donc avec l'alcool :

$$\begin{array}{l|l} N\,HO^3 & C^2\,H^6\,O \\ -\,HO & -\,H \end{array}$$

$$\overline{}$$

$$N\;\;O^2\,\Big|\,\overset{-1}{C^2\,H^5\,O}$$

C'est la seule exception, avec l'acide nitreux, que nous établissons pour les acides oxygénés (1). On se rappelle que nous sommes déjà convenus de représenter les produits nitriques et nitreux comme des dérivés de types hydrogénés, en remplaçant H par X ou Y. En conséquence, nous noterons l'éther nitrique comme nous venons de le faire, en remplaçant NO^2 par X; alors nous aurons

$$X\,|\,C^2\,H^5\,O,$$

ou plus simplement

$$C^2\,H^5\,X\,O.$$

Les halodiamérides se noteront avec l'ammoniaque et non avec l'ammonium, puisqu'il paraît qu'il n'existe pas de combinaisons entre les chlorides et l'ammoniaque. En conséquence je représenterai le chlorophosphure d'azote ainsi :

$$\begin{array}{l|l} P\,Cl^3 + H^3\,N & \\ -\,Cl^3 - H^3 & \end{array}$$

$$\overline{}$$

$$P\,Cl^2\,\Big|\,\overset{-3}{N}$$

Le chiffre négatif indique ici la quantité d'acide chlorhydrique dégagé; on pourrait, afin d'éviter la confusion, le

(1) Nous sommes convenus plus haut d'enlever l'oxygène à l'acide, et *tout* l'hydrogène à l'autre matière.

placer au-dessous ainsi :

$$\begin{matrix} P\,Cl^3 \\ -3 \end{matrix} \Big| N.$$

S'il existait un composé anilique correspondant, il se noterait de la même manière :

$$\begin{array}{l} P\,Cl^3 + C^6\,H^7\,N \\ -Cl^3 \qquad\quad H^3 \\ \hline \begin{matrix} P\,Cl^2 \\ -3 \end{matrix} \Big| C^6\,H^4\,N \end{array}$$

Quant aux diamérées et aux adelphides, je ne vois, pour les représenter, que des formules brutes, ou, ce qui revient au même, des formules de circonstance qui indiquent une certaine réaction choisie entre plusieurs, afin de soulager la mémoire. Je dirais volontiers que c'est à chacun à dresser ces formules comme bon lui semble ; ainsi on peut se représenter le glucose comme formé de 2 molécules d'éther carbonique, ou bien de 3 moléçules d'acide acétique, etc.

J'ajouterai un mot sur la notation des corps simples. Jusqu'à présent je me suis servi d'une grande et d'une petite lettre pour représenter le ferrosum et le ferricum. Lorsqu'il s'agit du cuivre, du chrome et même du manganèse, cette notation est incommode. Je préfère indiquer, par des signes particuliers, l'état dans lequel se trouve ce métal. Pour cela, je surmonte les initiales du ferrosum, du manganosum, du cuprosum, etc., de ce signe Λ ; je le renverse pour le ferricum, le manganicum, etc.

Quand il s'agit de l'atome du manganèse des manganates, des permanganates et des métaux qui forment le radical simple du manganyle, de l'uranyle, du ferryle, de l'antimonyle, etc., je surmonte l'initiale de ce signe +.

J'écrirai donc :

Oxydes { ferreux, manganeux. $\overset{\wedge}{Fe^2}O$, $\overset{\wedge}{Mn^2}O$, $\overset{\wedge}{Pt^2}O$;
ferriq., manganique. $\overset{\vee}{F^2}O$, $\overset{\vee}{Mn^2}O$, $\overset{\vee}{Pt^2}O$;

Ferrates. . / Manganates } ..... $\overset{+}{F}K^2O^4$, $\overset{+}{Mn}K^2O^4$;

Permanganates..... $\overset{+}{Mn}KO^4$ (*);

Oxyde d'uranyle, de ferryle.. $\overset{+}{U^2}O^3$, $\overset{+}{F^2}O^3$, $\overset{+}{Sb^2}O^3$;

Chlorure d'uranyle..... $Cl\overset{+}{U}O$, $Cl\overset{+}{F}O$ ou ClUy, ClFy....

J'emploie quelquefois les lettres Am pour désigner l'ammonium, alors je représente

L'ammonium { cuprosé, platinosé, par..... $\overset{\wedge}{Am}$;
bicupridé, biplatinidé, par... $\overset{\vee\vee}{Am}$;
quadrimercurosé, par..... $\overset{\wedge\wedge}{Am}$;

Le phosphate de cuprosum, de cupricum et d'ammonium, bicuprosé par..... $PO^4\overset{\vee}{Cu}\overset{\wedge}{Cu}\overset{\wedge\wedge}{Am}$;

Le phosphate de ferrosum, de ferricum et de ferryle, par..... ..... $PO^4\hat{F}\overset{\vee}{F}Fy$.

Pour désigner l'ammoniaque et l'ammonium, l'aniline et l'anilum, la quinine et le quinum, j'emploie les mêmes lettres; mais, d'une part, la manière dont elles sont placées, et, de l'autre, la petite lettre h, indiquent suffisamment si

---

(*) A la rigueur, le manganèse des manganates ne devrait pas se représenter par le même signe que le manganèse des permanganates; car $\overset{+}{Mn}$, dans les manganates, est une monade comme le soufre qu'il remplace, et $\overset{+}{Mn}$, dans les permanganates, est une demi-dyade comme le chlore qu'il remplace; mais en donnant deux signes différents, ceux-ci auraient représenté le même poids.

elles représentent l'alcaloïde ou son radical. J'écris donc :

Sulfates	d'ammoniaque.....	$SO^4H^2 + Am^2$	ou	SO^4A^2h;
	de quinine.....	$SO^4H^2 + Q^2$	ou	SO^4Q^2h;
Sulfates acides	d'ammoniaque.	$SO^4H^2 + Am$	ou	SO^4AhH;
	de quinine....	$SO^4H^2 + Q$	ou	SO^4QhH.

DEUXIÈME SECTION.

NOMENCLATURE. — DÉFINITIONS ET OBSERVATIONS.

NOMENCLATURE.

Le problème à résoudre pour obtenir une bonne nomenclature chimique est entouré de tant de difficultés, que quand on a bien examiné celles-ci, on doit renoncer à l'entreprise.

Il faut, en effet, trouver des noms qui remplissent les conditions suivantes :

1°. D'être simples, euphoniques et en harmonie avec les noms auxquels on est habitué;

2°. De pouvoir passer dans toutes les langues sans blesser le génie de celles-ci;

3°. D'indiquer la composition des corps;

4°. D'indiquer leurs fonctions;

5°. D'être faciles à retenir, de sorte qu'on puisse abandonner la nomenclature actuelle et adopter la nouvelle sans faire le plus léger effort de mémoire;

6°. Enfin, d'être indépendants de toute idée hypothétique sur l'arrangement des atomes.

Sans la première condition, le problème serait encore assez facile à résoudre. J'ai fait plusieurs essais dans lesquels les voyelles et les consonnes avaient une valeur numérique et variable avec leur position; mais les noms que

j'obtenais ainsi ressemblaient trop à ceux de M. Gmelin, pour que j'aie pu conserver l'espoir de les faire passer.

Après beaucoup d'essais, je me suis arrêté à la méthode suivante qui est susceptible de recevoir bien des perfectionnements. Si je n'ai pas cherché à la rendre plus parfaite, c'est que, lorsque je m'en occupais, je ne pouvais me défaire de cette idée, qu'il serait presque impossible de déterminer les chimistes à abandonner leur nomenclature, pour en adopter une nouvelle, et qu'il était, en conséquence, inutile de s'occuper de ce sujet. Je sens que ce raisonnement est vicieux, car il serait possible que ma nomenclature, telle que je la donne aujourd'hui, fût repoussée, tandis que si je parvenais à la débarrasser de certains défauts, elle pourrait être acceptée.

Je ne donne donc ma nomenclature, ainsi que ma classification et ma notation, que comme des essais que je soumets au jugement des chimistes; essais susceptibles de perfectionnements dans le cas où l'on voudrait les adopter.

Nomenclature de la série.

J'emploie deux noms différents, deux monosyllabes pour former les noms des composés d'une même série. Prenons comme exemple la série de l'éthérène; je me sers des deux racines *deut* et *eth*; la première sert à désigner l'éthérène $C^2 H^4$, et la seconde l'hydro-éthérène ou $C^2 H^4 + H^2$. La terminaison *ène* s'applique aux deux carbures d'hydrogène et à tous leurs dérivés.

La racine *deut* sert aux monadées et aux anhydrées, la racine *eth* aux dyadées et aux monodyadées; ou plutôt, les dyadées ont, *ad libitum*, l'une ou l'autre racine, sans qu'il en résulte aucune espèce d'inconvénient.

Lorsqu'un corps a éprouvé une substitution chlorée, nitrée, etc., j'ajoute à son nom les mots mono, bi, tri, etc., chloré, nitré, etc.

Je fais la même chose pour les composés sulfurés. Mais il

ne faut pas oublier que le mot *bichloré* indique que le composé a perdu 2 atomes d'*hydrogène* et gagné 2 atomes de chlore, tandis que le mot *bisulfuré* signifie que le composé a perdu 2 atomes d'*oxygène* et gagné 2 atomes de *soufre*.

On ne peut éviter d'avoir, avec cette nomenclature, des noms qui ont quelquefois une longueur démesurée, comme celui de *carbonate trisulfuré d'ammoniaque* et *d'aniline nitrochlorée*. Mais cela n'a pas un grand inconvénient, car ces noms ne s'appliquent qu'à des corps peu communs, et dans ce cas-ci à une variété du carbonate d'aniline et d'ammoniaque. Il en est de même en histoire naturelle, où le nom est d'autant plus long que la variété a moins d'importance, comme celui-ci, par exemple: *Rhododendron arboreum flore rubro*.

Voici les noms que je donne à la série deuto-éthénique :

Deutène		C^2H^4	hydrogène bicarboné;
Deutène	chloré	C^2H^3Cl	chlorure d'aldéhydène;
Deutène	bibromé	$C^2H^3B^2$	
Deutène	tri-iodé	C^2HI^3	
Deutène	per ou quadrichloré	C^2Cl^4	chlorure de carbone;
Deutène	nitré	C^2H^3X	
Deutène	nitroso-nitré	C^2H^2XY	
Éthène et hydro-deutène;		$C^2H^4 + H^2$	méthyle;
Bichlorure	de deutène	$C^2H^4 + Cl^2$	liqueur des Hollandais;
Bichlorure	id. chloré	$C^2H^3Cl + Cl^2$	hydrochlorate de chlorure; hydrochlorate d'aldéhydène;
Bichlorure	id. quadrichloré	$C^2Cl^4 + Cl^2$	perchlorure de carbone;
Tétrachlorure	de deutène	$C^2H^4 + Cl^4$	
Tétrachlorure	id. nitré	$C^2H^3X + Cl^4$	
Hexachlorure	de deutène	$C^2H^4 + Cl^6$	
Hexachlorure	id. bibromé	$C^2H^2B^2 + Cl^6$	

MonAlides	Deutal.....	C^2H^4+O	aldéhyde ;
	id. bichloré.....	$C^2H^2Cl^2+O$	
	id. sulfuré.....	C^2H^4+S	
	id. chlorosulfuré..	C^2H^3Cl+S	
	id. tribromosulfuré	C^2HB^3+S	
	id. potassique....	C^2H^3K+O	
	ou deutalate.		

DeutÉrides. Acide deutérique

ou deutérate	hydrique.....	$C^2H^4+O^2$	acide acétique ;
	potassique.....	$C^2H^3K+O^2$	
	chloré.....	$C^2H^3Cl+O^2$	
	chloro-potassique.	$C^2H^2ClK+O^2$	
	trichloro-potass ..	$C^2Cl^3K+O^2$	

TritOnides. Acide deutonique. $C^2H^4+O^3$

Anhydrées.	Anhydride deutérique.	$C^4H^6O^3$	acide acét. anhydre (1) ;
	Dianhyde deutérique..	C^2H^2O	
	Anhydride deutonique	$C^2H^2O^2$	

Udolides..	Éthol.....	$C^2H^4+H^2O$
	Éthol chloré.....	$C^2H^3Cl+H^2O$
	Éthol sulfuré.....	$C^2H^4+H^2S$
	Éthol chlorosulfuré..	$C^2H^3Cl+H^2S$
	Éthol perchlorosulfuré	$C^2Cl^4+Cl^2S$.

REMARQUES.

A. Les mots chlor*ures*, tétrachlor*ures* de . . . ont un défaut, c'est de rappeler les fonctions du chlorure de potassium, du chlorure d'ammonium. Une autre terminaison serait préférable.

B. Les noms des monAlides, qui renferment *un* atome d'oxygène, se terminent par la première voyelle *a*;

Les noms des deutÉrides, qui renferment *deux* atomes d'oxygène, se terminent par la deuxième voyelle *e*;

(1) Nous avons fait remarquer que les acides anhydres monobasiques devaient être placés dans les diamérones.

Les noms des tritOnides, qui renferment *trois* atomes d'oxygène, se terminent cependant par la quatrième voyelle *o*, parce que j'ai réservé l'*i* pour les alcaloïdes.

C. Les consonnes terminales sont arbitraires, excepté pour les udOLides qui donnent le méthol, l'éthol, le valol, etc.

On peut donc dire :

Deut-al, deut-ase, deut-am, etc.;
Deuté-rique, deuté-sique, deuté-tique, etc.;
Deuto-nique, deuto-dique, deuto-sique, etc.

Seulement, pour éviter une trop grande ressemblance dans les mots, il faut employer, quand on le peut, des consonnes différentes pour les monalides, les deutérides et les tritonides.

D. Je réserve, autant que possible, la consonne *n* pour les carbures d'hydrogène et les alcaloïdes. Je ne dirai donc pas acide deuténique, proténique, benzénique, etc., ni deutane, protane, benzane.

E. Parallèlement à chaque série, j'en ai placé une seconde dont le noyau représente celui de la première moins une molécule d'hydrogène, plus une molécule d'oxygène. Désignons cette seconde série ou seconde branche par les deux racines *ox* et....; alors nous aurons :

Oxal.....	$C^2H^2O + O$;
Oxédate.....	$C^2H^2O + O^2$;
Oxblate.....	$C^2H^2O + O^3$.

Il nous reste à donner des noms aux diamérones, mais nous l'avons déjà fait, au moins pour les diamérides; nous n'avons qu'à transporter notre grand casier ici et à achever la liste des noms des genres.

Anamides.	Mono-di-tri-tétr-amides...	$A^n + B - 1$ (*);
	» alésides...	$A^n + B - 2$;
	» azilides....	$A^n + B - 3$;
	» anosides...	$A^n + B - 4$;
	» énasides. .	$A^n + B^2 - 1$;
	» énélides...	$A^n + B^2 - 2$;
	» élisides....	$A^n + B^2 - 3$;
	» émonides..	$A^n + B^2 - 4$;
	» ilanides...	$A^n + B^3 - 1$;
	» irésides...	$A^n + B^3 - 2$;
	» idilides....	$A^n + B^3 - 3$;
	» inosides...	$A^n + B^3 - 4$;
	» osalides...	$A + B^4 - 1$;
	» omélides...	$A + B^4 - 2$;
	» onilides...	$A + B^4 - 3$;
	» oronides ..	$A + B^4 - 4$.

L'acide pouvant être mono, bi, tri ou quadribasique, il en résulte dans plusieurs cas des diamérides acides.

Supposons que l'acide deutonique soit bibasique; nous dirons :

Acides	deuton-amique.....	$A'' + H^3N - Aq$;
	deuton-anilique.....	$A'' + C^6H^7N - Aq$;
	deuton-étholique.....	$A'' + C^2H^6O - Aq$.

Supposons-le tribasique, nous dirons :

Acides	deuton-amique.....	$A''' + H^3N - Aq$;
	deuton-étholique.....	$A''' + C^2H^6O - Aq$;
Acides	deuto-diamique.....	$A''' + 2H^3N - 2Aq$;
	deuto-diétholique.....	$A''' + 2C^2H^6O - 2Aq$.

(*) Nous avons fait une exception pour les amides, di, tri et tétr-amides.

Supposons-le enfin quadribasique, nous dirons :

Acides
- deuton-amique..... $A''''+H^3N-Aq$;
- deuto-diamique..... $A''''+2H^3N-2Aq$;
- deuto-triamique..... $A''''+3H^3N-3Aq$;
- deuto-triétholique..... $A''''+3C^2H^4O-3Aq$;
- deuto-biammo-étholique. $A''''+\left\{\begin{matrix}2H^3N\\C^2H^4O\end{matrix}\right\}-3Aq$.

Si les règles que j'ai données sur la nature acide et neutre des diamérides ne présentaient jamais d'exception, il y a plusieurs des noms précédents qui resteraient sans emploi, comme ceux d'osalide, d'omélide, d'onilide et d'oronide; car ces mots ne peuvent s'appliquer, d'après ce que nous avons dit, qu'à des diamérides d'acides quadribasiques.

Or,

$$A''''+B^4-1=(A''''+B-1)+3B.$$

C'est donc un sel d'ammonium qui, dans le cas où l'acide deutonique serait quadribasique, devrait se nommer deutonamate d'ammonium,

$$A''''+B^4-2=(A''''+B^2-2)+2B.$$

Ce serait encore un sel d'ammonium ou le deutodiamate d'ammonium,

$$A''''+B^4-3=(A''''+B^3-3)+B.$$

Ce serait aussi un sel d'ammonium ou le deutotriamate d'ammonium.

Quant aux oronides, nous avons fait une exception pour elles, car ce sont les tétramides. La deutonamide aurait donc pour formule

$$A''''+B^4-4.$$

J'ai supposé que les monalides et les udolides pourraient donner des alcaloïdes en échangeant O contre HN.

Les *diamérines* renfermeraient donc des *monalines* et

des *udolines*:

Le deutal. $C^2H^4O + H^3N - H^2O$ donnerait la deutine;
L'éthol... $C^2H^6O + H^3N - H^2O$ donnerait l'éthine.

Pour les diamérées, on pourrait imiter les noms des diamérides, et dire, par exemple,

Deutal-amide (en la supposant non alcaline)..... $C^2H^4O + H^3N - Aq$;
Deutal-alèse..... $C^2H^4O + H^3N - 2Aq$.

Mais nous avons fait remarquer que les corps non acides qui n'ont pas de capacité de saturation, se combinent en plusieurs proportions avec les alcaloïdes, etc. Il en résulte que, pour les azilides, les alésides, etc., il faut se servir des mots bi, tri, quadri, etc., afin de désigner la quantité du corps neutre qui est supposé fonctionner comme un acide par rapport à l'autre.

Ainsi, il faudrait dire :

Bi-deutal-amide..... $2C^2H^4O + H^3N - Aq$;
Tri-deutal-énel..... $3C^2H^4O + 2H^3N - 2Aq$;
Tri-deutal-élise..... $3C^2H^4O + 2H^3N - 3Aq$;

et, en supposant l'ammoniaque remplacée par l'aniline, il faudrait dire bideutalamide anilique, trideutalénelanilique, etc. Ces mots sont trop compliqués, et, comme les corps auxquels ils s'appliquent ne sont pas communs (hydrobenzamide, thialdine, etc.), on peut provisoirement donner à ceux-ci des noms quelconques.

Passons maintenant à une autre série dont le noyau serait C^7H^6, et nommons cette série *benzo-picrolique*. Alors, en substituant les racines benz et picr aux racines précédentes, nous aurons :

Benzène	$C^7 H^6$;
Hydrobenzène ou picrène	$C^7 H^6 + H^2$;
Chlorure de benzène	$C^7 H^6 + Cl^2$;
Benzal	$C^7 H^6 + O$;
Acides benzélique	$C^7 H^6 + O^2$;
Acides benzorique	$C^7 H^6 + O^3$;
Picrol	$C^7 H^6 + H^2 O$;
Benzine	$C^7 H^5 (\overline{NH^2})$;
Picrine	$C^7 H^7 (\overline{NH^2})$;
Benzélamide	$C^7 H^5 O (\overline{H^2 N})$;
Benzélamide benzinique	$C^7 H^5 O (\overline{C^7 H^6 N})$;
Benzélamide picrinique	$C^7 H^5 O (\overline{C^7 H^6 N})$;
Etc. . . .	

Pour les séries du premier ordre, je me sers des racines suivantes :

Série proto-métholique	CH^2 et CH^4;
» deuter-étholique	$C^2 H^4$ et $C^2 H^6$;
» téré-triadolique	$C^3 H^6$ et $C^3 H^8$;
» tétra-butolique	$C^4 H^8$;
» pento-valolique	$C^5 H^{10}$;
» hexo-caprolique	$C^6 H^{12}$;
» septo-hebdolique	$C^7 H^{14}$;
» octo-tragolique	$C^8 H^{16}$;
» novo-pelolique	$C^9 H^{18}$;
» décé-rutolique	$C^{10} H^{20}$;
» endé-rutolique	$C^{11} H^{22}$;
» dyodé-laurolique	$C^{12} H^{24}$;
» jalep	$C^{12} H^{22} O$;
» fato-lœvolique	$C^{13} H^{26}$;
» myro-lœvolique	$C^{14} H^{28}$;
» baléno α, β, γ, δ, ε	$C^{15} H^{30}$;
» céto-cépholique	$C^{16} H^{32}$;
» marg	$C^{17} H^{34}$;

Série bassé $\alpha, \beta, \gamma, \delta$..... $\begin{cases} C^{18} H^{16}; \\ C^{19} H^{38}; \end{cases}$

» ico-vigolique..... $\begin{cases} C^{20} H^{40}; \\ C^{21} H^{42}; \end{cases}$

» behno-morolique..... $\begin{cases} C^{22} H^{44}; \\ C^{23} H^{46}; \end{cases}$

» horé-sorolique..... $\begin{cases} C^{24} H^{48}; \\ C^{25} H^{50}; \\ C^{26} H^{52}; \end{cases}$

» céro-photolique..... $C^{27} H^{54}$;

» phœbé-dianolique.. . $\begin{cases} C^{28} H^{56}; \\ C^{29} H^{58}; \end{cases}$

» men-apiolique..... $C^{30} H^{60}$.

DÉFINITIONS ET OBSERVATIONS (1).

Les *nuclénées* ou les noyaux de la série renferment un nombre constant d'atomes d'hydrogène, de corps halogènes ou de radicaux composés comme l'acide hyponitrique. Jusqu'à présent, on ne connaît aucun corps qui renferme moins d'atomes que les nuclénées. La dianhyde deutérique $C^2 H^2 O$, en laissant le carbone de côté, ne contient cependant que 3 atomes, tandis que, dans les nuclénées, il y en a 4; mais ici l'atome d'oxygène vaut 2 atomes ou 1 molécule d'hydrogène.

Les nuclénées ne se combinent ni avec les acides ni avec les bases. Elles peuvent donner des diamérides en s'unissant aux acides bibasiques. Ainsi, avec l'acide sulfurique et les nuclénées naphtaliques, on obtient de la sulfamide naphtalique (sulfonaphtalide) et des acides sulfonaphta-

(1) J'aurais désiré ajouter à ces définitions les propriétés des genres que j'examine; j'aurais voulu comparer les points de fusion et d'ébullition, le volume atomique, la quantité de chaleur dégagée par la combustion, etc., des carbures d'hydrogène, des monalides, des deutérides, des udolides, etc.; mais les matériaux me manquent pour entreprendre un tel ouvrage.

liques chloré, bromé, nitré, bichloré, trichloré et quadrichloré. Elles peuvent se combiner directement avec 2, 4 et 6 atomes de chlore, ou bien éprouver des substitutions régulières en perdant autant d'atomes d'hydrogène qu'elles gagnent d'atomes de chlore, de brome, etc.

On y distingue :

1°. Les *carbhydrides*, qui sont des carbures d'hydrogène ou les noyaux auxquels on peut rapporter tous les composés qui constituent les séries. Tous les carbures d'hydrogène ne sont pas des carbhydrides; je les ai divisés autrefois en carbures d'hydrogène et en hyperhydrides. Cette division est probablement insuffisante. Ainsi, dans la série de l'hydrogène bicarboné, outre celui-ci, on connaît l'hyperhydride $C^2H^4+H^2$ ou l'hydrure d'éthyle, qui s'obtient par le cyanure d'éthyle et le potassium; un autre hyperhydride ou le méthyle isomère avec le précédent, et qui ne paraît pas appartenir à la série méthylique, car, sous l'influence du chlore, il ne se dédouble pas pour régénérer soit le chlorure de méthyle, soit un de ses dérivés.

Il existe encore un autre carbure d'hydrogène, l'éthyle C^4H^{10}; mais celui-ci n'appartient pas plus à la série éthylique que le méthyle n'appartient à la série méthylique : c'est l'hyperhydride $C^4H^8+H^2$ de la série butyrique.

Si l'on découvre un jour le véritable éthyle, sa composition devant se représenter par

$$2\,C^2H^4+H^2,$$

on aura alors, dans la série éthylique, quatre carbures d'hydrogène :

Le carbhydride (noyau fondamental).	C^2H^4;
L'hyperhydride (du cyanure d'éthyle).....	$C^2H^4+H^2$;
L'hyperhydride isomère (méthyle).....	$C^2H^4+H^2$;
L'éthyle.....	$2\,C^2H^4+H^2$.

Le premier se combine directement avec le chlore, en donnant $C^2H^4+Cl^2$.

Le second n'éprouve que des substitutions, en donnant $C^2H^4 + HCl$ et $C^2H^4 + Cl^2$. J'ignore si ce dernier composé est identique ou non à la liqueur des Hollandais.

Le troisième éprouve aussi des substitutions équivalentes, et donne $C^2H^4 + ClH$ et $C^2H^4 + Cl^2$. Mais ce dernier composé n'est pas la liqueur des Hollandais, car il est gazeux.

Le quatrième devrait donner la réaction suivante avec le chlore :

$$2\,C^2H^4,\ H^2 + Cl^2 = 2\,C^2H^3Cl,$$

c'est-à-dire qui devrait d'abord former du chlorure d'éthyle, puis $C^2H^4Cl^2$, l'isomère de la liqueur des Hollandais.

2°. Les *halides*, composés très-stables qui ne sont décomposés ni par la distillation ni par une dissolution alcoolique de potasse. (*Voyez* SUBTITUTIONS CHLORÉES.)

3°. Les *nitrides*, composés qui sont ordinairement rouges ou jaunes, et qui sont susceptibles de se volatiliser sans décomposition. Mais s'ils ne peuvent entrer en ébullition qu'à une température élevée, ou si on les chauffe trop brusquement, ils s'enflamment ou détonent en vase clos.

Sous l'influence de l'hydrogène sulfuré, de l'acide sulfureux et de certains corps combustibles, ils peuvent se désoxyder plus ou moins complétement.

Les composés mononitrés soumis à l'action de l'hydrogène sulfuré ou de l'acide sulfureux perdent tout leur oxygène O^2, et absorbent seulement 1 molécule ou 2 atomes d'hydrogène, en formant ainsi des alcaloïdes. Lorsque ceux-ci sont produits sous l'influence de l'acide sulfureux, qui passe alors à l'état d'acide sulfurique, ils donnent des diaméracides. Les composés binitrés, ou bien ne subissent qu'une réduction partielle, un X étant seulement remplacé par un Ad, alors on obtient un alcaloïde nitré, ou bien ils subissent une réduction complète et donnent un alcaloïde biamidé (semi-benzidam).

Sous l'influence d'une dissolution alcoolique de potasse,

ils se décomposent en donnant des produits qui n'ont pas été suffisamment étudiés. On sait seulement qu'avec la benzine nitrée, il se forme d'abord de l'azoxybenzide, puis de l'azotobenzide, dont la composition peut se représenter par de la benzine nitrée moins de l'oxygène. Ce qui est assez remarquable, c'est que l'azotobenzide est orangée comme les composés nitrés, et qu'elle peut encore donner un alcaloïde, la benzidine, sous l'influence de l'hydrogène sulfuré.

Jusqu'à ce jour, les carbhydrides du premier ordre nCH^2 n'ont pas fourni un seul nitride.

4°. Les *halonitrides* partagent les propriétés des halides et des nitrides. Sous l'influence de l'hydrogène sulfuré, ils donneraient probablement des alcaloïdes chlorés et bromés.

Les DYADES, dont la composition peut se représenter par une nuclénée, plus 1, 2 et 3 molécules des dyades suivantes : H^2, Cl^2, Br^2, I^2, Fl^2 et même M^2, se divisent en

1°. *Hyperhydrides*. — Ce sont des carbures d'hydrogène qui se comportent avec le chlore autrement que les carbhydrides. Soumis à l'action de ce corps, s'ils éprouvent une substitution équivalente, ils donnent des produits qui sont attaquables par les alcalis, tandis que ceux qui fournissent les carbhydrides ne le sont pas.

On ne sait pas s'ils peuvent, comme les carbhydrides, donner, avec l'acide sulfurique, des acides diamérides. Il existe bien des acides dont la composition peut se représenter par SO^3, plus un hyperhydride : ce sont les acides hyposulfométhylique $SO^3 + CH^4$, sulfosulféthylique $SO^3 + C^2H^6$, sulfosulfamilique $SO^3 + C^5H^{12}$. Mais on ignore si ces composés sont des produits de l'acide sulfurique ou de l'acide sulfureux; dans la seconde hypothèse, ce seraient les acides sulfométhyleux, sulfovineux et sulfamileux. Jusqu'à présent, on ne connaît aucun hyperhydride renfermant plus de 2 atomes d'hydrogène en sus du noyau. Ils paraissent susceptibles de donner des variétés métalliques, comme le zinco-méthyle $CH^2 + Zn\,H$ et le zinco-éthyle $C^2H^4 + Zn\,H$.

L'hyperhydride trichloré de la série méthylique forme une amide avec l'acide chlorosulfalique; c'est la combinaison de Berzelius et de Marcet dont la composition peut se représenter ainsi :

$$SO^3ClH + CCl^3H - Aq.$$

2°. *Dihalides.* — Ils renferment 1 molécule dyadique en sus du noyau, molécule qui peut être homogène, c'est-à-dire formée de 2 atomes d'un corps halogène, ou bien, elle peut être hétérogène, c'est-à-dire formée de 1 atome d'hydrogène et de 1 atome d'un corps halogène; tels sont les deux corps suivants :

$$C^2H^4 + HCl \quad \text{et} \quad C^2H^4 + Cl^2,$$

qui représentent l'un un isomère de l'éther chlorhydrique, l'autre la liqueur des Hollandais. Quant à leurs propriétés, *voyez* SUBSTITUTIONS CHLORÉES.

3°. *Tétrhalides.* — Ils renferment 2 molécules dyadiques ou 4 atomes en sus du noyau. Ces atomes peuvent être de natures différentes, comme dans l'exemple suivant :

$$C^{10}H^8 + Cl^2Br^2.$$

Pour leurs propriétés, *voyez* SUBSTITUTIONS CHLORÉES.

J'ajouterai seulement un mot sur la manière dont ils se comportent avec l'acide sulfurique. Les carbhydrides et les halides se combinent directement avec cet acide, en donnant des acides diamérídés. Les tétrhalides, au moins ceux de la naphtaline, se décomposent en laissant dégager de l'acide chlorhydrique, et en donnant aussi des acides diamérídés. On doit avoir probablement la réaction suivante :

$$(C^{10}H^8 + Cl^4) + SO^3 = (SO^3 + C^{10}H^6Cl^2) + H^2Cl^2;$$

c'est-à-dire qu'il doit se former un halide qui s'unit ensuite à l'acide sulfurique.

Jusqu'à ce jour, les carbhydrides et les hyperhydrides du premier ordre nCH^2 et $nCH^2 + H^2$, n'ont pas donné un seul tétrhalide.

4°. *Hexhalides.*—Ils renferment 3 molécules ou 6 atomes dyadiques en sus du noyau. Comme tous les autres hyperhalides soumis à l'action de la potasse, ils lui cèdent de l'acide chlorhydrique en donnant des halides.

Quelques hyperhalides, soumis à l'action de l'ammoniaque, n'ont éprouvé aucune altération, ou bien lui ont simplement cédé de l'acide chlorhydrique.

Les MONADÉES, dont la composition peut se représenter par une nuclénée, plus 1, 2 et 3 atomes des monades suivantes : O, S, Se et Te, se divisent en

1°. *Monalides,* qui, en général, correspondent aux composés que l'on désigne ordinairement sous le nom d'aldéhydes. Ce sont des corps neutres, mais qui, pour la plupart, peuvent échanger 1 atome d'hydrogène contre 1 atome de potassium et de quelques autres métaux. Ces espèces de sels sont peu stables et décomposables par l'eau. Cependant l'aldéhyde salicylique ou l'acide salicyleux se combine assez facilement avec la plupart des métaux. Il en est de même des dérivés nitrés de l'aldéhyde phénylique (acides phéniques bi et trinitrés).

Soumises à l'action de l'ammoniaque, les monalides subissent des métamorphoses très-variées. Le cas le plus simple qui s'offre à nous, c'est celui dans lequel 1 équivalent d'ammoniaque et 1 équivalent de monalide réagissent l'un sur l'autre; il paraît qu'il se forme alors un alcaloïde. Ainsi l'on a, avec

L'aldéhyde { phénylique. $C^{8}H^{6}O + H^{3}N - Aq =$ aniline;
ordinaire... $C^{2}H^{4}O + H^{3}As - Aq =$ cacodine.

Avec d'autres proportions, il se forme divers corps neutres ou bien encore des alcaloïdes, comme dans les exemples suivants :

Aldéhyde { ordinaire sulfurée. $3\,C^{2}H^{4}, S + H^{3}N - H^{2}S =$ thialdine;
benzoïque..... $3\,C^{7}H^{6}, O + 2\,H^{3}N - 3\,Aq =$ amarine;
furfurique..... $3\,C^{5}H^{4}O,\dot{O} + 2\,H^{3}N - 3\,Aq =$ furfurine.

Sous l'influence des corps oxydants, les monalides passent à l'état de deutérides (acides), et leurs variétés monochlorées, soumises à l'action de l'eau ou des alcalis, passent aussi au même état. Ainsi l'on a, avec

L'aldéhyde { benzoïque... $C^7H^6O + O = C^7H^6O^2$ (acide benzoïque);
chlorée..... $C^7H^5ClO + H^2O = C^7H^6O^2 + HCl$.

Les monalides ont quelques rapports avec les alcools. On pourrait dire que les premières sont aux carbhydrides ce que les seconds sont aux hyperhydrides :

Deutène....	C^2H^4;	Éthène....	C^2H^4, H^2;
Deutal.....	$C^2H^4 + O$;	Éthol.....	$C^2H^4, H^2 + O$.

Aussi plusieurs monalides sont-elles susceptibles de donner des combinaisons analogues aux éthers et aux acides viniques. Ainsi l'on connaît un assez grand nombre d'acides formés par l'acide sulfureux et les aldéhydes benzoïque, salicylique, cuminique, anisique, caprique, œnanthylique, etc., en vertu de la réaction suivante :

$$SO^3H^1 + Ald - Aq.$$

2°. *Deutérides*, qui sont des acides monobasiques.

Nous avons déjà dit que les acides sont des sels d'hydrogène ou des types moléculaires hydrogénés, dont 1 ou plusieurs atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par le même nombre d'atomes d'un métal quelconque. Cette définition, qui est basée sur le caractère fondamental des acides, ne suffit cependant pas pour isoler ces corps de tous les autres, car on rencontre quelques-uns de ces derniers qui possèdent ce caractère à un degré plus ou moins marqué, et que personne ne considère cependant comme des acides; telle est, par exemple, l'ammoniaque, qui peut échanger 1, 2 et 3 atomes d'hydrogène contre le même nombre d'atomes de certains métaux. Au caractère précé-

dent il faut donc ajouter les suivants : les acides rougissent la teinture de tournesol, font effervescence avec les carbonates, détruisent l'alcalinité des bases et peuvent former des éthers. Mais, en y regardant de plus près, on voit que tous ces caractères ne sont que des variantes du premier; car l'apparition de la couleur rouge du tournesol nous indique que l'acide, soumis à l'épreuve, a échangé son hydrogène contre le métal du tournesol bleu. Le dégagement d'acide carbonique nous apprend que le métal du carbonate a pris la place de l'hydrogène de l'acide; la destruction de l'alcalinité est encore due à l'échange de l'hydrogène contre un métal; enfin la formation d'un éther peut être envisagée comme l'échange de l'hydrogène de l'acide contre un corps composé qui remplit les fonctions d'un métal.

Cependant il existe des corps qui ne rougissent point la teinture de tournesol, qui ne font point effervescence avec les carbonates, et qui sont, néanmoins, considérés comme des acides. Cela se conçoit aisément quand on se rend compte de la cause du changement de couleur du tournesol et de l'effervescence des carbonates. Ces deux phénomènes prouvent que l'acide qu'on essaye est capable de déplacer l'acide rouge du tournesol et l'acide gazeux des carbonates, ou, comme on le dit ordinairement, qu'il est plus fort que ces deux acides. Mais il pourrait exister des corps plus faibles que ces derniers et qui n'en seraient pas moins des acides. Enfin on connaît des acides insolubles, et qui, par cela même, sont sans action sur les réactifs colorés.

Il existe bien une différence entre l'hydrogène phosphoré, l'ammoniaque, la phtalimide, la succinimide, l'isatine, etc., d'une part, et les acides de l'autre; c'est que les premiers ne donnent de combinaisons qu'avec certains métaux, qu'ils ne s'unissent directement aux oxydes que dans des cas très-rares; que les espèces de sels qu'ils forment ainsi, ne se prêtent, que dans un très-petit nombre de cas, à la double décomposition ordinaire; tandis que les acides proprement

dits et leurs sels se prêtent, au contraire, très-facilement à cette double décomposition et avec tous les métaux. Mais ce caractère n'est pas absolu, car si le phosphure d'hydrogène et l'ammoniaque ne forment pas directement, avec l'oxyde de sodium, un phosphure et un azoture, si la phtalimide argentique ne donne pas de phtalimide barytique avec le chlorure de barium, l'acide carbonique, d'un autre côté, ne se combine pas directement à l'alumine et à l'oxyde ferrique, et le carbonate de potasse, versé dans un sel d'or ou de platine, n'en précipite pas les carbonates de ces métaux.

Les acides n'ont donc pas de caractères exclusifs qui les différencient complétement de tous les autres corps. Cependant, si l'on a encore égard à leur composition et à leurs relations avec certains corps, je pense qu'il sera très-difficile de méconnaître leur nature. Je m'explique par un exemple : On connaît la relation très-remarquable qui existe entre les aldéhydes homologues $NCH^2 + O$ et ces mêmes aldéhydes suroxydées. On sait que les premières sont neutres, quoique susceptibles de se combiner avec le potassium et un petit nombre de métaux, tandis que les secondes sont acides. Eh bien, si dans la série

$$\begin{array}{llll} CH^2O, & C^2H^4O, & C^3H^6O, \ldots, & C^{56}H^{112}O, \\ CH^2O^2, & C^2H^4O^2, & C^3H^6O^2, \ldots, & C^{56}H^{112}O^2, \end{array}$$

nous trouvions que tous les termes inférieurs sont acides, et que tous les termes supérieurs, sauf un par exemple, $C^{20}H^{40}O$, sont neutres ; si, de plus, ce terme exceptionnel ne formait plus d'éthers ou d'amides ; si, tout en se combinant à la plupart des métaux, il refusait de s'unir à l'ammoniaque ; si, enfin, par son point de fusion, son point d'ébullition, sa forme cristalline, ses métamorphoses, etc., il venait se placer exactement entre les termes $C^{19}H^{38}O$ et $C^{21}H^{42}O$, devrions-nous l'exclure de la classe des aldéhydes pour le porter dans celle des acides? Je ne le pense pas, et

voilà pourquoi je ne placerai pas le salicylate d'éthyle, ou l'acide gaulthérique dans la classe des acides, mais dans celle des éthers.

En résumé, si, pour déterminer les fonctions d'un corps, on a égard à l'action qu'il exerce sur les oxydes, sur les carbonates et sur le tournesol, à la double décomposition de ses sels et à leur nombre; si, de plus, on tient compte et de sa composition et de ses métamorphoses (formation d'éthers, d'amides, d'acides viniques, amidés, etc.), et des relations qu'il a avec d'autres corps d'une composition analogue, je crois alors qu'il sera facile de déterminer si c'est un acide ou non.

Je viens de dire que les deutérides sont des acides monobasiques (je reviendrai dans un instant sur la basicité); cependant on pourrait citer une exception, l'acide oxyphénique, ou la pyrocatéchine, qui est bibasique. Mais j'ai encore quelques observations à faire sur cette exception. On devrait avoir la série suivante :

Phène ou benzine.....	$C^6 H^6$;
Phénol ou aldéhyde phénique..	$C^6 H^6 + O$;
Acide monobasique.....	$C^6 H^6 + O^2$.

L'acide oxyphénique paraît être l'acide de cette série, car il s'obtient avec le morin qui, suivant les circonstances, se transforme tantôt en phénol, tantôt en acide oxyphénique et tantôt en acide oxypicrique. Je demande d'abord si c'est un acide. On remarquera qu'il a été aussi désigné sous le nom de *pyrocatéchine,* ce qui tend à faire supposer qu'il n'a pas de propriétés acides bien tranchées. On n'en connaît qu'un sel, celui de plomb, et l'on sait que, avec certains corps neutres et avec les acides faibles, le plomb donne très-souvent des sels avec excès d'oxyde. Mais je laisse cette dernière objection de côté, parce que l'on connaît un dérivé de l'acide oxyphénique, l'acide oxypicrique $C^6 H^3 X^3 + O^2$,

qui donne des sels bibasiques, si toutefois il ne renferme pas O^8 au lieu de O^6.

Je demande ensuite si c'est bien la deutéride phénique. Cela me paraît très-douteux. En effet, M. Saint-Evre a obtenu, avec l'acide benzoïque, dont on connaît les relations intimes avec la série phénique, deux acides, le chlorophénylique et le nitrochlorophénylique, qui se représentent par $C^6H^3Cl + O^2$ et $C^6H^4XCl + O^4$, et qui sont *monobasiques*. Or, en nous appuyant sur cette règle, qui jusqu'à ce jour est sans exception, *que tout acide, quelle que soit sa basicité, la conserve en subissant des substitutions chlorées ou nitrées*, nous pouvons en conclure que les acides chloro et nitrochlorophényliques dérivent d'un acide $C^6H^6 + O^2$ qui doit être monobasique. Celui-ci est donc le véritable deutéride phénique. Quant à la pyrocatéchine, elle a évidemment un rapport de filiation avec la série phénique; mais nous ne saurions, aujourd'hui, déterminer sa fonction avec certitude.

J'arrive maintenant à la capacité de saturation des acides.

Le poids de la molécule d'un acide étant connu, comment mesure-t-on la capacité de saturation de celui-ci?

Rien de plus simple en apparence; on détermine la quantité d'hydrogène qui peut être remplacée par son équivalent d'un métal : 1 atome d'hydrogène est-il remplacé par 1 atome de métal, l'acide est monobasique; 2, 3, etc., atomes d'hydrogène sont-ils remplacés par 2, 3, etc., atomes de métal, l'acide est bi, tri, etc., basique. Cependant il est des cas où des difficultés assez sérieuses peuvent s'élever. Il ne s'agit pas ici de savoir si l'acide tartrique, par exemple, est mono ou bibasique, c'est-à-dire s'il faut doubler ou non sa formule, nous avons examiné cette question avec beaucoup de détails, mais de savoir combien cet acide, représenté par $C^4H^6O^6$, renferme d'atomes d'hydrogène susceptibles d'être échangés contre des atomes

métalliques. On admet généralement qu'il peut échanger 2 atomes d'hydrogène contre 2 atomes d'un métal quelconque. Je demande si l'on en est parfaitement sûr, si, par exemple, il lui est impossible de céder 3, 4, 5 et même 6 atomes d'hydrogène contre un pareil nombre d'atomes de métal.

Puisque nous avons considéré l'hydrogène comme un métal, il semblerait qu'un acide doit être autant de fois basique qu'il renferme d'atomes d'hydrogène, que les acétates devraient être quadribasiques, et les tartrates sexbasiques. Cette conséquence est-elle complétement contraire à l'expérience?

On sait que lorsqu'on traite l'acide acétique trichloré par le potassium, il se forme un sel qui, sous l'influence de l'eau, se transforme en acide acétique.

Les émétiques chauffés à 200 degrés ne renferment plus que 2 atomes d'hydrogène, et les 4 atomes d'hydrogène éliminés s'y trouvent remplacés par leur équivalent de deux métaux. On devrait donc en conclure que l'acide tartrique est quadribasique.

L'acide gallique $C^7H^6O^5$ est bibasique. Cependant le gallate d'étain renferme $C^7H^3Sn^4O^5$, et le gallate de plomb $C^7H^3Pb^4O^5$.

L'acide isotartridique $C^4H^4O^5$, qui est monobasique, perd au moins 2 atomes d'hydrogène quand on le chauffe avec un excès de litharge. L'acide succinique bibasique paraît donner deux sels de plomb qui renferment, l'un $C^4H^4Pb^3O^4$, et l'autre, $C^4H^2Pb^3O^4 + Pb^2O$.

Le gaz des marais, qui est dépourvu de capacité de saturation, peut cependant, dans certaines circonstances, échanger 1 atome d'hydrogène contre 1 atome de zinc.

Il me semble que si l'on chauffait fortement certains sels *basiques* de plomb, on pourrait en éliminer une quantité d'hydrogène plus grande que celle qui correspond à la basicité de l'acide. Ainsi le gallate de plomb précipité est

probablement d'abord un sel basique $= C^7H^4Pb^2O^5 + Pb^2O$ et non $C^7H^2Pb^4O^5 + H^2O$. Lorsqu'on vient à chauffer ce sel, il se dégage, non de l'eau qui existait dans le sel, mais de l'eau qui se forme aux dépens de l'hydrogène de l'acide et de l'oxygène de l'oxyde de plomb en excès.

Il semblerait donc, d'après ce que je viens de dire, que, dans certaines circonstances, un acide monobasique peut échanger plus de 1 atome d'hydrogène, un acide bibasique plus de 2 atomes d'hydrogène; en un mot, que la basicité est plutôt une habitude qu'une chose absolue.

Cependant, si l'on compare les propriétés des acides monobasiques à celles des acides bi, tri et quadribasiques, si l'on fait attention au nombre des amides et des éthers de ces acides, si l'on se rappelle qu'un acide monobasique ne donne pas d'éther à 2 atomes d'éthyle, qu'un acide bibasique ne donne pas d'éther à 3 atomes d'éthyle, si l'on a égard à la rareté des sels ultra-basiques, aux circonstances dans lesquelles ils se forment, on ne pourra pas rester dans le doute sur la mesure de la basicité des acides.

Ces réflexions me sont suggérées par l'acide aspartique ou malamique, qui, en sa qualité d'acide amidé de l'acide malique bibasique, devrait être monobasique, tandis qu'il échange 2 atomes d'hydrogène contre 2 atomes de métal. J'ai déjà fait remarquer précédemment que les propriétés des sels de cet acide tendent à le faire considérer comme monobasique, et que ses sels bimétalliques doivent être considérés comme ultra-basiques. Néanmoins la composition des aspartates nous prouve que, dans ce cas-ci encore, un seul caractère ne suffit pas pour définir la basicité, mais qu'il faut en employer plusieurs, et que, quelquefois, le caractère principal peut faire défaut.

Le mot bibasique a plusieurs significations différentes; ainsi l'on dit que $C^4H^4Pb^2O^6$ est un tartrate de plomb bibasique, et que $C^4H^4Pb^2O^6 + 2Pb^2O$ est aussi un sel bibasique. Pour éviter cette confusion, voici comment je

désignerai les différents sels, neutres, acides, basiques et ultra-basiques d'un même acide :

	Acide tartrique....	$C^4 H^6 O^6$;
Tartrate	potassique..... ..	$C^4 H^5 K O^6$;
	bipotassique.....	$C^4 H^4 K^2 O^6$;
	biplombique.....	$C^4 H^4 Pb^2 O^6$;
	plombique hydrobasique....	$C^4 H^4 Pb^2 O^6 + Pb HO$;
	plombique bibasique.....	$C^4 H^4 Pb^2 O^6 + Pb^2 O$;
	plombique quadribasique...	$C^4 H^4 Pb^2 O^6 + 2 Pb^2 O$;
	quadriplombique	$C^4 H^2 Pb^4 O^6$;
	quadriplomb. quadribasique.	$C^4 H^2 Pb^4 O^6 + 2 Pb^2 O$;
	antimonylo-potassique.....	$C^4 H^4 Sb_V K O^6$;
	triantimonio-potassique.....	$C^4 H^2 Sb^3 K O^6$.

3°. Les *tritonides*, qui sont des acides bibasiques.

La composition des tritonides peut se représenter par un carbhydride plus 3 molécules d'oxygène, ou par un carbhydride moins 1 molécule d'hydrogène plus 4 molécules d'oxygène. Ainsi, avec $C^{10} H^{10}$ on pourrait avoir $C^{10} H^{10} + O^3$ et $C^{10} H^8 O + O^3$.

L'acide carbonique ($CH^2 + O^3$) est peut-être la seule tritonide qui ne renferme en tout que 3 atomes d'oxygène. L'homologie nous conduit à admettre l'existence d'autres acides analogues $C^2 H^4 + O^3$, $C^3 H^6 + O^3$, etc. Cependant on n'en connaît qu'un seul, et encore ce cas est maintenant mis en doute, je veux parler de l'acide œnanthique, dont la formule se représente par

$$C^{14} H^{28} + O^3.$$

D'après les expériences toutes récentes de M. Delffs, cet acide ne renfermerait que $C^9 H^{18} + O^3$ et il serait monobasique. Comment se fait-il alors qu'on ait d'abord trouvé à l'acide œnanthique et à son éther une capacité de saturation et une densité de vapeur qui s'accordent avec la formule

C^{14} ?

Les *anhydrées* ont une composition telle, qu'on peut la représenter par une deutéride ou une tritonide moins les éléments de l'eau. Nous les diviserons en deux classes principales :

1°. Les *monanhydrides* ou les anhydrides des acides monobasiques. Pour se former, elles exigent le concours de 2 atomes d'acide comme dans cet exemple :

$$2\,C^2H^4O^2 = C^4H^6O^3 + H^2O.$$
Acide acétique. Acétide.

Jusqu'à ce jour, il a été impossible de les obtenir directement, soit en chauffant les deutérides, soit en traitant celles-ci par les corps les plus avides d'eau. Nous avons indiqué ailleurs leur mode de préparation.

D'après leurs propriétés et leur constitution, ces corps devraient être placés dans les diamérones, car ce sont évidemment des corps complexes formés de deux groupes : *didymiques* dans le cas où un seul acide prend part à leur formation ; *dioïques* dans le cas où deux acides servent à les préparer.

Ainsi, suivant M. Gerhardt,

$$2\,C^2H^4O^2 \quad \text{donneraient} \quad \left\{\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\} O + H^2O;$$

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4O^2 \\ C^7H^6O^2 \end{matrix}\right\} \quad \text{donneraient} \quad \left\{\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^7H^5O \end{matrix}\right\} O + H^2O.$$

Mis en contact avec l'eau, ils ne s'y mêlent pas, mais s'y dissolvent plus ou moins lentement, en régénérant l'acide monobasique.

Avec l'ammoniaque, ils ne donnent pas d'acides amidés, mais des amides.

J'ai démontré que les anhydrides N^2O^3, N^2O^5, Sb^2O^3, B^2O^3, As^2O^3 (1) peuvent jouer, dans certains cas, le rôle

(1) Les acides arsénieux, borique, phosphorique, etc., anhydres peuvent être considérés comme des anhydrides mono, bi ou tribasiques. Ainsi, P^2O^5

de l'oxyde d'uranyle. Reste à savoir jusqu'à quel point les anhydrides acétique, butyrique, benzoïque, etc., se rapprocheraient des corps précédents.

2°. Les *dianhydrides* ou les anhydrides des acides bibasiques. La plupart de ces composés peuvent s'obtenir directement, en déshydratant leur acide. Nous avons exposé ailleurs leurs propriétés.

Outre les deux classes que nous venons de citer, on peut en établir encore deux autres qui comprennent :

3°. Les *anhydroses*, dont la composition peut se représenter par 1 molécule d'un acide monobasique moins 1 molécule d'eau : ainsi l'acide formique $CH^2O^2 - H^2O = CO$, l'oxyde de carbone ou la formiose. On n'en connaît qu'un très-petit nombre; je citerai le pyromargarol et le pyrostéarol. Les acides monobasiques qui n'appartiennent pas à la classe des deutérides peuvent aussi donner des anhydroses; tels sont l'acide isatinique qui donne l'isatine, et l'acide benzilique qui se forme avec le benzile. L'isatine et le benzile néanmoins ont très-peu de rapport avec l'oxyde de carbone, le pyromargarol et le pyrostéarol, et si l'on devait conserver tous ces corps dans la classe des anhydroses, il faudrait nécessairement faire plusieurs coupes dans celle-ci.

4°. Les *dyanhydroses*, dont la composition peut se représenter par un acide bibasique moins 2 atomes d'eau. Les tritonides n'en fournissent pas d'exemple; parmi les autres acides bibasiques, je ne pourrais citer que la dilactide ou la lactose de l'acide lactique.

Les *monodyadées* ne comprennent qu'une division, celle des *udolides*, dont la composition peut se représenter par un carbhydride plus 1 molécule d'eau. C'est dans cette

---

est l'anhydride de l'acide métaphosphorique PO^2H, et des acides phosphorique et pyrophosphorique; B^2O^3 pourrait être l'anhydride d'un type borate qui renfermerait BO^2H.

division que se trouvent les alcools proprement dits, ou les alcools du premier ordre $nCH^2 + H^2O$. Parmi les autres ordres, il existe des corps qui ont une composition analogue, mais dont les propriétés ne sont pas bien connues. Ainsi la thiosinamine traitée par la potasse donne un produit qui renferme probablement l'alcool acroléique $C^3H^4 + H^2O$. L'assa-fœtida paraît contenir un alcool sulfuré homologue $C^3H^6 + H^2S$; l'oréosélone serait un alcool $= C^7H^4O$; $+ H^2O$ l'oréoséline, l'éther $= 2C^7H^4O + H^2O$, et l'athamanthine, le valérianate. On peut regarder la saligénine $C^7H^6O + H^2O$ comme l'alcool salicylique, la péruvine $C^9H^8 + H^2O$ comme l'alcool cinnamique, et l'essence de menthe $C^{10}H^8 + H^2O$ aussi comme un alcool?

J'ai considéré, précédemment, les éthers comme des hydrodiamérides; d'un autre côté, tous les chimistes regardent les éthers, l'éther proprement dit et l'alcool comme ne formant qu'un seul groupe de composés analogues. En plaçant, comme je le fais, l'alcool dans les aplônes, et ses éthers dans les diamérones, je brise les liens très-naturels qui unissent le premier de ces corps aux seconds. Je ne prétends pas justifier cette séparation, au contraire. Il y a ici une petite difficulté apparente qui va nous arrêter un instant.

Nous avons dit qu'un éther est un composé qui, sous l'influence de l'eau, peut régénérer l'acide et l'alcool qui lui ont donné naissance. Écrivons plusieurs formules de cette régénération :

$$1°.\quad C^2H^5NO^3 + H^2O = NO^3H + C^2H^6O;$$
$$2°.\quad C^2H^5Cl + H^2O = ClH + C^2H^6O;$$
$$3°.\quad C^2H^6S + H^2O = SH^2 + C^2H^6O;$$
$$4°.\quad C^2H^6O + H^2S = OH^2 + C^2H^6S;$$
$$5°.\quad C^2H^6O + H^2O = OH^2 + C^2H^6O.$$

Il n'y a rien à dire contre les trois premières équations; la troisième renferme le terme C^2H^6S qui satisfait à la défini-

tion. La quatrième est l'inverse de la troisième ; il est vrai que nous supposons dans ce cas que C^2H^4O se décompose, non sous l'influence de l'eau, mais sous celle de l'eau sulfurée ; cela revient au même. Or, les termes C^2H^4O et H^2O étant les correspondants des termes C^2H^4S et H^2S, nous pouvons mettre les uns à la place des autres indifféremment, et, en conséquence, poser la cinquième équation. Mais celle-ci paraît être absurde, car elle indique que l'alcool étant un éther, il peut ; comme ceux-ci, décomposer l'eau en régénérant, d'une part l'alcool, et, de l'autre, l'acide hydrique qui lui ont donné naissance.

L'absurdité tient ici au sens que l'on attache à la définition des éthers. Considérée sous un certain point de vue, la formule générale des éthers s'applique à l'alcool ; considérée sous un autre, la décomposition réelle sous l'influence de l'eau ou des alcalis, elle est absurde. Mais, au lieu de prendre l'alcool comme terme de comparaison, nous aurions pu prendre l'alcool sulfuré et l'eau, ou bien encore l'éther chlorhydrique. Dans ce dernier cas, nous dirions qu'un éther est un corps qui, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, se dédouble en régénérant l'éther hydrochlorique et l'acide qui lui ont donné naissance : alors l'éther hydrochlorique, qui nous sert de terme de comparaison, serait exclu de la classe des éthers, tandis que l'alcool y rentrerait. Il en est de même dans la plupart des définitions du même genre, où le corps qui sert de terme de comparaison est exclu, en apparence du moins, de la classe à laquelle il appartient. On peut définir les sulfates en disant que ce sont des sels qui donnent un précipité sulfaté avec le chlorure de strontium. Or, le sulfate de strontium, qui sert ainsi de terme de comparaison, se trouve, d'après cette définition, exclu de la classe des sulfates, puisque sa dissolution ne précipite pas par le chlorure de strontium. Il en serait de même du sulfate de barium, si nous le prenions comme terme de comparaison.

En résumé, l'alcool, non divisible sous l'influence de l'eau, peut être placé parmi les aplônes; mais, divisible sous l'influence de l'acide sulfhydrique ou chlorhydrique, il doit être placé dans les diamérones, parmi les acides amidés et à côté de l'acide sulfhydrovinique, auquel il correspond; en un mot, c'est l'acide vinique.

Je ne le laisse dans les aplônes que par convenance, parce qu'il faut d'abord le connaître avant d'étudier les éthers; mais sa véritable place est au milieu de ceux-ci.

En tête des DIAMÉRONES j'ai placé les RADICÉES, que j'ai divisées en *métoïles* et en *alcinyles*. Comme ce ne sont, sauf deux ou trois, que des corps hypothétiques, je n'ajouterai rien à ce que j'en ai dit précédemment.

Viennent ensuite :

Les ALCINÉES ou les alcaloïdes. Cette classe n'est pas en harmonie avec les autres; car, pour établir ces dernières, je me suis constamment appuyé sur la composition, tandis que, pour les alcaloïdes, j'emploie une propriété. Aussi l'établissement de cette classe jette, dans la classification, une certaine confusion sur laquelle il est bon d'être prévenu. Après les alcinées viennent les hydrodiamérées; or, parmi les premières se trouvent et l'urée, et la flavine, et beaucoup d'autres alcaloïdes qui sont aussi des hydrodiamérées. Il eût donc été plus convenable de les comprendre dans ces dernières, qu'on aurait divisées d'abord d'après leur composition, puis subdivisées d'après leurs propriétés; ainsi les diamides auraient renfermé les diamides neutres, et les diamides alcalines comme l'urée et la flavine. Voici ce qui m'a empêché d'adopter cette division :

D'une part, j'étais embarrassé par la cyaniline et les autres alcaloïdes cyanés qu'on peut bien considérer comme des hydrodiamérées, mais qui trouveraient difficilement leur place parmi les divisions que j'y ai établies; et, de l'autre, il existe des alcaloïdes comme ceux qui correspon-

dent au telluréthyle et au stannéthyle, qu'il est difficile de considérer comme des hydrodiamérides.

Enfin un autre motif de convenance m'a décidé à mettre les alcaloïdes à part et à la tête des diamérones, c'est que presque toutes celles-ci s'obtenant avec les alcaloïdes, il y a un avantage à placer les premiers avant leurs combinaisons. Mais cet ordre pourra faire place à un meilleur, lorsqu'on connaîtra mieux la génération et les métamorphoses des alcaloïdes.

Les alcaloïdes peuvent se subdiviser,

1°. En *monalines*, qui proviennent de l'action de l'ammoniaque sur les monalides, d'après l'équation

$$A + B - Aq.$$

2°. En *udolines*, qu'on peut considérer comme des produits de l'action de l'ammoniaque sur les udolines, d'après l'équation

$$A + B - Aq.$$

3°. En *alcaloïdes* analogues à la semi-naphtalidam et la semi-benzidam.

Les monalides pouvant être considérées comme des carbhydrides qui auraient échangé 1 atome d'hydrogène contre 1 atome d'amide, celles-ci pourraient être considérées comme des carbhydrides qui auraient échangé 2 atomes d'hydrogène contre 2 atomes d'amide.

4°. En *cyanalcines* analogues à la cyaniline, à la dicyanomélaniline, etc.

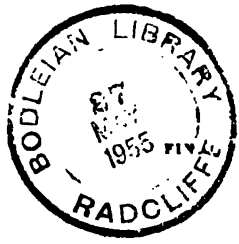
5°. En *urées*, comme l'urée proprement dite, la flavine, etc.

6°. En *alcaloïdes* analogues à la telluréthine, à la stannéthine.

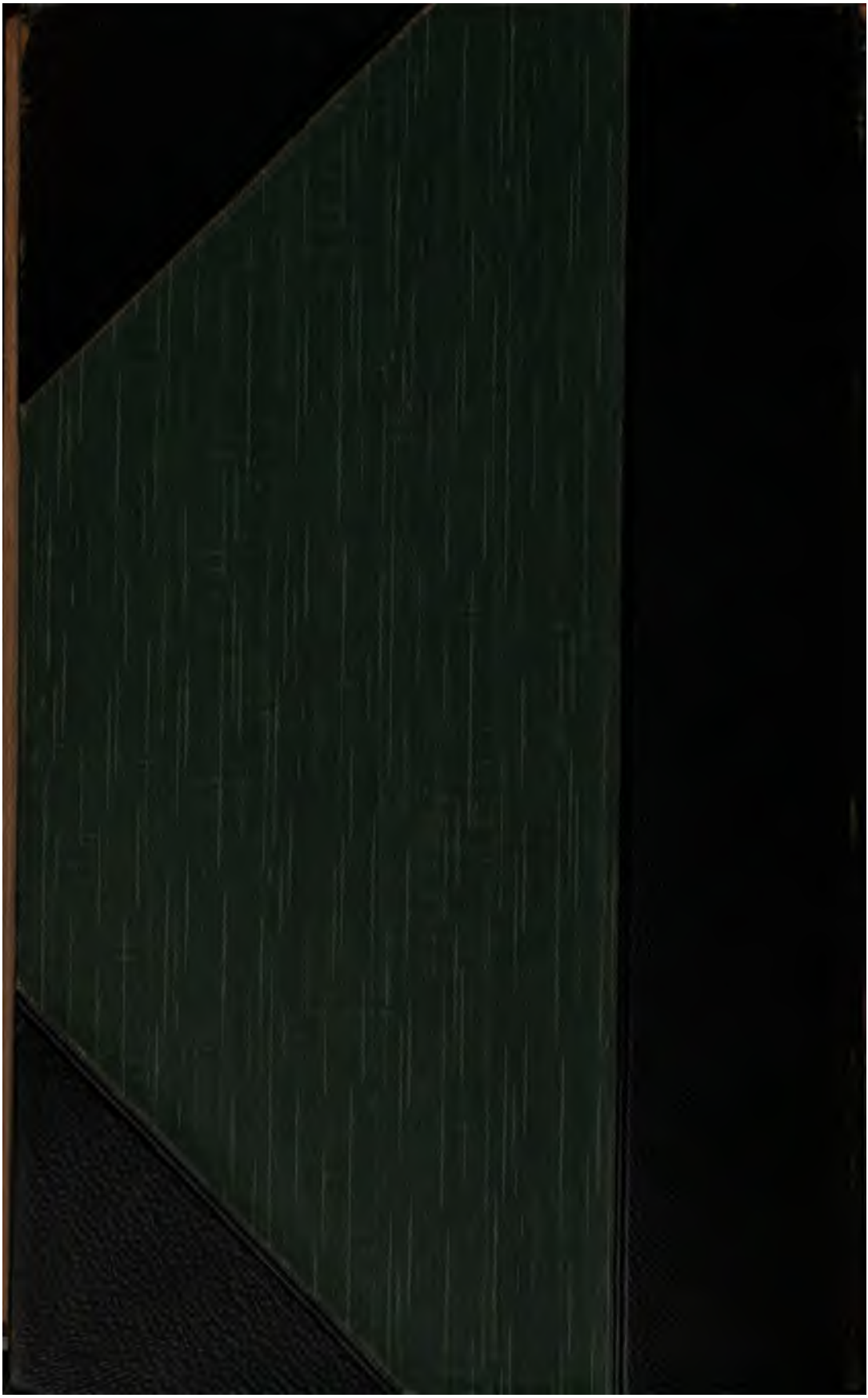
7°. En *alcaloïdes* analogues à la quinine, etc.

8°. En *hydralcines* analogues à l'amarine, à la furfurine, à la thialdine, etc., et provenant de l'action de l'ammoniaque sur les monalides, d'après diverses équations.

cette nomenclature devint plus confuse, que le nombre des acides dithionique, trithionique, métaphosphorique, nitrosulfurique, sulfazique, sulfammonique, azophosphorique, biazophosphorique, etc., devint beaucoup plus considérable.


BODLEIAN LIBRARY
1955
RADCLIFFE

L'enfant de huit ans 182.

Acide monolactique de 95

Acide [illegible] 297